

# 超高圧電子顕微鏡用ガス環境その場観察法 の開発と応用

Development and Application of Environmental  
High Voltage Electron Microscopy

北海道大学院工学院

材料科学専攻 機能材料学研究室

若杉 剛伸

# 目次

<b>第1章</b>	<b>序論.....</b>	<b>1</b>
1.1	背景	
1.2	環境制御型透過型電子顕微鏡 (ETEM)	
1.3	ETEM の現状と課題	
1.4	本論文の構成と目的	
	参考文献	
<b>第2章</b>	<b>超高圧電子顕微鏡用ガス環境セル (EHVEM) の開発.....</b>	<b>7</b>
2.1	諸言	
2.2	実験方法	
2.2.1	環境セル試料ホルダーの開発	
2.2.2	ガス環境制御システムの開発	
2.2.2.1	1 <sup>st</sup> EHVEM システム	
2.2.2.2	2 <sup>nd</sup> EHVEM システム	
2.2.2.3	3 <sup>rd</sup> EHVEM システム	
2.2.2.4	安全機構	
2.3	結果と考察	
2.3.1	その場観察時のコンタミネーション	
2.3.2	3 <sup>rd</sup> システムによる真空雰囲気	
2.3.3	3 <sup>rd</sup> システムによるガス雰囲気	
2.3.3.1	水素雰囲気	
2.3.3.2	アルゴン雰囲気	
2.4	結言	
	参考文献	
<b>第3章</b>	<b>水素貯蔵反応のその場観察 (応用例 1) .....</b>	<b>30</b>
3.1	諸言	
3.2	実験方法	
3.2.1	試料作製	
3.2.2	実験方法	
3.3	結果と考察	
3.3.1	水素化雰囲気低倍像その場観察	
3.3.2	水素雰囲気高分解能その場観察	

3.4 結言	
参考文献	
<b>第4章 SiC の雰囲気制御電子線照射その場観察（応用例 2）</b>	<b>40</b>
4.1 諸言	
4.2 実験方法	
4.2.1 試料作製	
4.2.2 予備観察	
4.2.3 電子線照射	
4.3 結果と考察	
4.3.1 観察試料	
4.3.2 雰囲気制御電子線照射その場観察	
4.4 結言	
参考文献	
<b>第5章 総括</b>	<b>48</b>
<b>Appendix 1 フーリエ変換像による周期性評価</b>	<b>49</b>
謝辞	51

# 第1章 序論

## 1.1 背景

近年、石油・石炭・天然ガス等の化石資源のエネルギー変換に伴い排出される温室効果ガスにより、地球温暖化等の環境問題が顕在化している。このため、化石資源中心のエネルギーシステムから、多様なエネルギー資源を効率的に活用する新たなエネルギーシステムの導入が望まれており、地球環境に直接影響を与えうるエネルギー関連産業界では、これに向けた様々な取り組みがなされている。水素エネルギーシステムの導入を目指した新規高機能性材料の開発、既存エネルギーの変換効率向上を目指した高機能触媒、電池材料の開発等がこの具体例として挙げられる。これらの開発に用いられる材料は、機能発現時に微細構造変化を伴う化学反応を生じ、その特性が著しく変化する。従って、実用化に向けた適正な機能評価には、各々の実環境下における微細構造変化の直接観察が有用と考えられる。このような背景の中、試料周囲の雰囲気（ガスや液体）や環境（温度や圧力）の制御と反応に伴う微細構造変化のリアルタイム直接観察が可能な装置の役割は極めて重要であり、そのニーズは年々増大している。Fig. 1.1 に材料開発・設計指針と環境制御その場観察の必要性を模式的に示した。



Fig. 1.1 材料開発・設計指針と環境制御その場観察の必要性

## 1.2 環境制御型透過型電子顕微鏡 (ETEM)

透過型電子顕微鏡法 (TEM) は、像観察によりサイズや形状変化に関する情報を得られるだけでなく、電子線回折パターンや暗視野像による結晶の面方位や配向、特性 X 線スペ

クトル（EDS）や電子線のエネルギー損失スペクトル（EELS）の測定による元素分析や結合状態に関する情報も得ることができるため、様々な材料の微細構造や組織の観察、およびその詳細分析を行うために必要不可欠な装置である。

環境制御型透過型電子顕微鏡（ETEM）は、機械応力や温度、電場等の物理的パラメータ、あるいはガスや液体等の雰囲気制御しながらの TEM 観察を可能とする装置<sup>1-6)</sup>であり、種々の化学反応や応力負荷に伴う微細構造変化や電子状態の変化等の情報をリアルタイムで得られることから、材料開発に対して多くの有用な知見を得ることができる。ETEM は、雰囲気の構築手法の違いによって大きく 2 種類に分けられる。1 つは、“開放型”あるいは“差動排気型”と呼ばれるもの<sup>7,8)</sup>で、鏡体内の電子線通路に数か所の排気系を追加接続することにより、試料室にガスを導入しながら電子銃付近の高真空を維持できる機構となっている。試料室の雰囲気はガスに限定され、さらにその圧力も $\sim 10^4$  Pa 付近と比較的低圧に制限される欠点はあるが、加熱／冷却や引張／圧縮機能などが付いた種々の特殊試料ホルダーが基本的にそのまま使用できるため、幅広い応用が可能である。材料の実用環境には達していないが、その分高い分解能での観察が実現できるため、ガス雰囲気中の高分解能観察への応用が積極的に試みられている。もう 1 つは、“密閉型”あるいは“Window 型”と呼ばれるもの<sup>9,10)</sup>で、配管内蔵型の特殊試料ホルダーに雰囲気制御システムを外部より接続することで、試料周囲にガスや液体を導入することができる。導入されたガス等は、厚さ数 10 nm 以下の Window（隔膜）によってシールされており、鏡筒内へ拡散しないようになっている。Window による電子線散乱のため像分解能が低下すること<sup>11,12)</sup>、および専用の特殊ホルダーが必要となるため、他機能との併用が困難といった欠点を有するが、一方で、大気圧クラスの高圧ガスあるいは液体雰囲気での観察が可能<sup>13)</sup>という利点がある。このため、差動排気型と比較して、材料の実環境により近づけた観察を実現できることが最大の利点と言える。さらに近年に入り、収差補正技術の発展による像分解能の著しい改善<sup>14)</sup>や MEMS による多機能集積型ナノリアクターの開発<sup>15)</sup>によって、Window 上に直接加熱機構等を搭載した「万能型」ETEM が実現し、ETEM の材料研究への応用性はさらに広がりとある。

### 1.3 ETEM の現状と課題

材料研究における ETEM の応用例としては、粒径数ナノメートルの金属ナノ粒子を用いた、触媒反応の直接観察が近年のトレンドである<sup>16-18)</sup>。T. Yaguchi らは、加湿加熱機能を搭載した差動排気型 ETEM を用いて、燃料電池で使用する Pt/Carbon 触媒の実環境である高湿度空気雰囲気における高分解能 TEM その場観察を行い、その劣化機構が Pt ナノ粒子周囲の吸着物との反応による Carbon 担体の腐食劣化に起因することを明らかにした<sup>19)</sup>。1-2 で前述した MEMS による多機能集積型ナノリアクターを開発した J. F. Creemer らは、

これを内蔵した Window 型 ETEM を用いて、1.2 bar、500°Cの水素雰囲気での高分解能その場観察により、Cu/ZnO 触媒の生成挙動の直接観察に成功した<sup>20)</sup>。このように、触媒ナノ粒子表面あるいは担体材料との界面におけるガス分子の脱離吸着およびこれに伴う結晶構造変化の高分解能その場観察は、ETEM 観察の可能性を広げるだけでなく、触媒材料のさらなる高機能化を目指すために有用となる知見を与えてきた。他にも、金属ナノ粒子の酸化還元反応機構に言及する ETEM による高分解能観察 (HR-ETEM)<sup>21,22)</sup>の報告例も増加傾向にあり、今後の腐食反応機構解明等への応用も期待される。

一方、表面とは異なる性質を持つバルクに対して、ガス分子およびその構成原子の侵入・拡散に伴う相変化や結晶構造変化のその場観察について ETEM が応用された例は少なく、高分解能による直接観察が望まれるが、反応には高圧ガス環境を要するため、加速電圧 200 ~ 300 kV の汎用 TEM による高分解能観察は現実的に難しい。従って、汎用 TEM よりも高い電子線透過能を有する超高圧電子顕微鏡(HVEM)が期待されている。

HVEM は 1990 年代頃、高分解能化への主流技術として世界各地の主要研究機関に多数設置された電子顕微鏡開発における日本のお家芸とも言える技術の 1 つである。近年の収差補正技術の導入に伴い、従来に比べてその守備範囲が狭くなったとはいえ、HVEM でしかできない観察法があることに疑いの余地はない。現在、主要大学・研究機関の HVEM 拠点では目的特化型の設計に基づく装置改変が進められており、観察対象・目的に特化した「オンリーワン型」の顕微鏡設計は、近年トレンドとなりつつある「万能型」の多機能化・多様化に独自のアイデアを盛り込んで世界をリードしていく上で非常に重要であると考えられる。2013 年に名古屋大学に設置された加速電圧 1-MV の反応科学超高圧走査透過電子顕微鏡 (RS-HVEM) は、化学反応の直接観察を目的に特化された電子顕微鏡である。厚さ約 5  $\mu\text{m}$  のアルミニウム試料の観察や、11,000 Pa 窒素ガス雰囲気にて像分解能 0.14 nm の高分解能観察が可能な他、種々の特殊ホルダーが活用できるためその応用性は幅広く、ガス雰囲気での $\pm 180^\circ$ 試料回転式試料ホルダーによる 3D 観察やピエゾ駆動式チップを用いた応力負荷による破壊挙動その場観察も可能であり<sup>23,24)</sup>、まさに「万能型」HVEM と言えるものである。しかしながら、差動排気による雰囲気制御のため、大気圧クラスの高圧環境での観察ができないことが唯一の欠点として挙げられる。従って、高圧ガス雰囲気での高分解能観察を可能とする HVEM が開発されれば、HVEM の新たな活用の道が開けるとともに、バルク内部におけるガス分子／原子の拡散挙動の解明など、材料科学の分野における新たな知見の獲得も期待される。

## 1.4 本論文の構成と目的

上述のような背景から、筆者は北海道大学の有する加速電圧 1.25-MV のマルチビーム超高圧電子顕微鏡(JEM-ARM1300, JEOL)用に Window 型ガス環境セルシステム(EHVEM)を開発し、高温高圧ガス雰囲気におけるバルク試料の高分解能観察による様々な材料系の気相 - 固相反応の高分解能その場観察に応用することを目的とした。本システムは HVEM 本体、環境セル試料ホルダー、ガス環境制御装置、試料温度制御装置などから構成される。実環境でエネルギー材料中に生成する物質相あるいは形成する欠陥挙動のその場観察を行い、高圧ガス環境での材料内部の微細構造変化を直接観察できるかを評価した。

本論文は、本学 HVEM の材料科学への新しい活用方法として、高圧ガス環境その場観察技術開発とエネルギー材料・環境ガス間の反応直接観察への応用を目的として実施した研究評価を纏めたものである。

第 2 章では、EHVEM システムを構成する環境セル試料ホルダーやガス環境制御装置の開発経緯について述べ、完成装置による試験観察結果を評価した。

第 3 章では、“EHVEM システムの材料研究への応用”として、水素貯蔵材料（パラジウム薄膜）の水素化反応の高分解能その場観察を実施し。水素化に伴う材料中の転位挙動の直接観察に基づく反応機構を議論した。

第 4 章では、“EHVEM システムの材料研究への応用”として、原子力材料の実環境下における微細組織変化その場観察への応用を目的として、酸素雰囲気におけるシリコンカーバイド(SiC)繊維材の電子線照射その場観察を実施し、微細構造に対する酸素雰囲気と電子線照射の影響を調査した。

第 5 章では、本研究で得られた内容を纏めるとともに、超高圧電子顕微鏡を活用したガス環境高温その場観察技術の応用に関して、可能性も含めた将来展望を述べた。

## 参考文献

- [1] Y. Takahashi, M. Tanaka, K. Higashida, K. Yasuda, S. Matsumura, and H. Noguchi, *Ultramicroscopy* **110** (2010) 1420-1427
- [2] Y. Oshima, T. Tsuda, S. Kuwabata, H. Yasuda, and K. Takayanagi, *Microscopy* **0** (0) (2014) 1-6
- [3] P. A. Crozier, R. Wang, and R. Sharma, *Ultramicroscopy* **108** (2008) 1432-1440
- [4] E. A. Ring and N. de Jonge, *Microsc. Microanal.* **16** (2010) 622-629
- [5] T. W. Hansen, J. B. Wagner, P. L. Hansen, S. Dahl, H. Topsøe, and C. J. H. Jacobsen, *Science* **294** (2001) 1508-1510
- [6] J. M. Yuk, H. K. Seo, J. W. Choi, and J. Y. Lee, *ACS Nano* **8** (2014) 7478-7485
- [7] E. D. Boyes and P. L. Gai, *Ultramicroscopy* **67** (1997) 219-232
- [8] H. Yoshida and S. Takeda, *Microscopy* **43** (2008) 20-23
- [9] S. Giorgio, S. S. Joao, S. Nitsche, D. Chaudanson, G. Sitja, and C. R. Henry, *Ultramicroscopy* **106** (2006) 503-507
- [10] T. Yaguchi, M. Suzuki, A. Watabe, Y. Nagakubo, K. Ueda, and T. Kamino, *J. Electron Microsc.* **60** (3) (2011) 217-225
- [11] T. Kawasaki, K. Ueda, M. Ichihashi, and T. Tanji, *Rev. Sci. Inst.* **80** (2009) 113701
- [12] M. Suzuki, T. Yaguchi, and X. F. Zhang, *Microscopy* **0** (0) (2013) 1-14
- [13] N. de Jonge, W. C. Bigelow, and G. M. Veith, *Nano Lett.* **10** (2010) 1028-1031
- [14] F. Hosokawa, H. Sawada, Y. Kondo, K. Takayanagi, and K. Suenaga, *Microscopy* **62** (1) (2013) 23-41
- [15] J. F. Creemer, S. Helveg, G. H. Hovelings, S. Ullmann, A. M. Molenbroek, P. M. Sarro, and H. W. Zandbergen, *Ultramicroscopy* **108** (2008) 993-998
- [16] S. Takeda and H. Yoshida, *Microscopy* **62** (1) (2013) 193-203
- [17] H. Yoshida, K. Matsuura, Y. Kuwauchi, H. Kohno, S. Shimada, M. Haruta, and S. Takeda, *Appl. Phys. Express* **4** (2011) 065001
- [18] P. L. Hansen, J. B. Wagner, S. Helveg, J. R. Rostrup-Nielsen, B. S. Clausen, and H. Topsøe, *Science* **295** (2002) 2053-2055
- [19] T. Yaguchi, T. Kanemura, T. Shimizu, D. Imamura, A. Watabe, and T. Kamino, *J. Electron Microsc.* **61** (4) (2012) 199-206
- [20] J. F. Creemer, S. Helveg, P. J. Kooyman, A. M. Molenbroek, G. H. Hovelings, H. W. Zandbergen, and P. M. Sarro, *J. Microelectromech. Syst.* **19** (2010) 254-264
- [21] Q. Jeangros, T. W. Hansen, J. B. Wagner, C. D. Damsgaard, R. E. Dunin-Borkowski, C. Hebert, J. Van herle, and A. Hessler-Wyser, *J. Mater. Sci.* **48** (2013) 2893-2907



- [22] Q. Jeangros, T. W. Hansen, J. B. Wagner, R. E. Dunin-Borkowski, C. Hebert, J. Van herle, and A. Hessler-Wyser, *Acta Materialia* **67** (2014) 362-372
- [23] N. Tanaka, J. Usukura, M. Kusunoki, Y. Saito, K. Sasaki, T. Tanji, S. Muto, and S. Arai, *Microscopy* **62** (1) (2013) 205-215
- [24] N. Tanaka, J. Usukura, M. Kusunoki, Y. Saito, K. Sasaki, T. Tanji, S. Muto, and S. Arai, *J. Phys.* **522** (2014) 012008

## 第2章 超高压電子顕微鏡用ガス環境セルの開発

### 2.1 諸言

近年の高分解能 ETEM (HR-ETEM) による材料基礎研究は、粒径数ナノメートルの金属ナノ粒子を用いた触媒反応機構解明を目的としたものが圧倒的多数を占める。Table 2.1 に、HR-ETEM による先行研究の一部をまとめた。このうち、HR-ETEM による観察雰囲気圧を圧力と温度に関して整理したものを Fig.2.1 に示す。2008 年に発表された J.F. Creemer らによる Micro Electro Mechanical System (MEMS) による ETEM 用多機能集積型ナノリアクターの開発以降、大気圧以上の高圧 (120 kPa) および高温 (500°C 以上) 雰囲気における ETEM 観察は増加傾向にある。しかし、このうち HR-ETEM に関する報告は、上述の触媒反応に対する観察のみであることから、近年の著しい収差補正技術の発展をもってしても HR-ETEM が可能な試料厚さに関しては、未だ制限が残ることが示唆される。Fig.2.1 を試料厚さと達成分解能に関して整理しなおしたものを Fig.2.2 に示す。この図からも、大気圧クラスの雰囲気での厚さ 15 ナノメートルを超える試料に対する HR-ETEM はこれまで実現されていないことがわかる。材料の表面から始まり内部へと至る一連のガス反応機構を議論するにあたり、極めて薄い部分における原子分解能観察技術はいまや実現しつつあることから、表面反応機構についての議論は進展の兆しがあると言える。しかしながら、材料の内部における反応について同様の議論進展を図るためには、大気圧以上の高圧雰囲気と HR-ETEM の母体となる電子顕微鏡の高加速電圧化が求められる。

従って本章では、超高压電子顕微鏡(1250 kV)用に Window 型ガス環境セルシステムを開発することを目的とした。

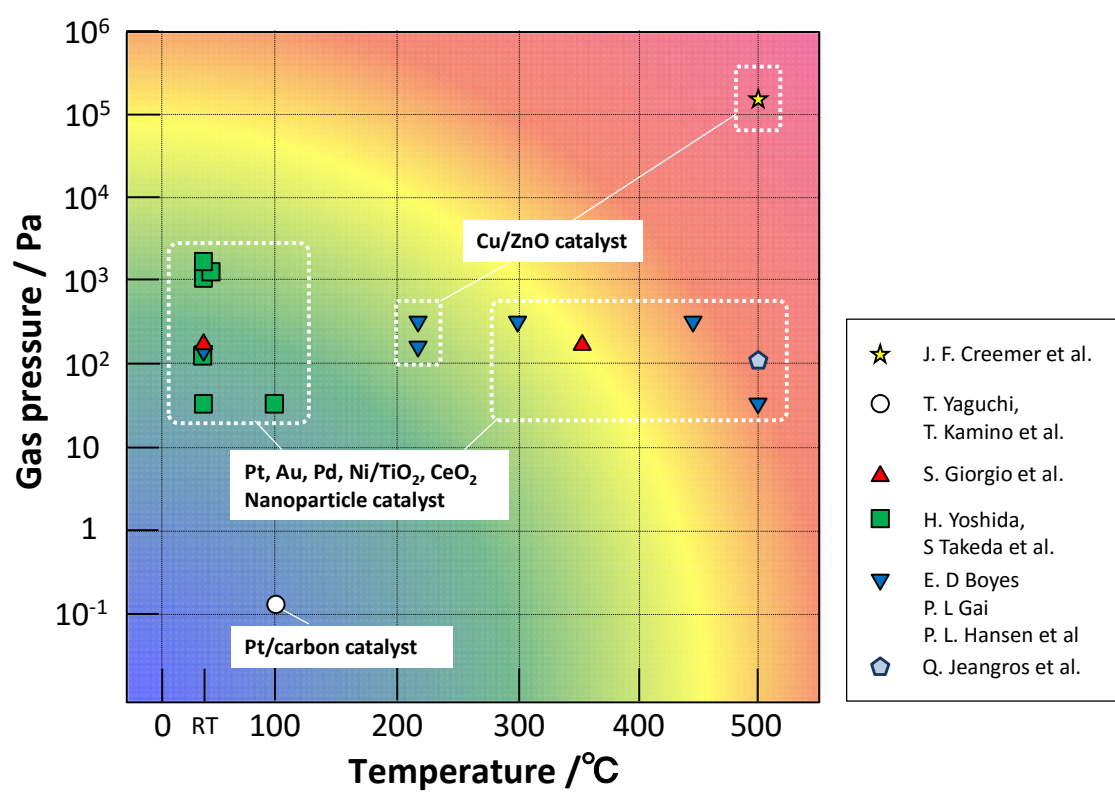


Fig. 2.1 HR-ETEM による先行研究の実験雰囲気（圧力 vs.温度）

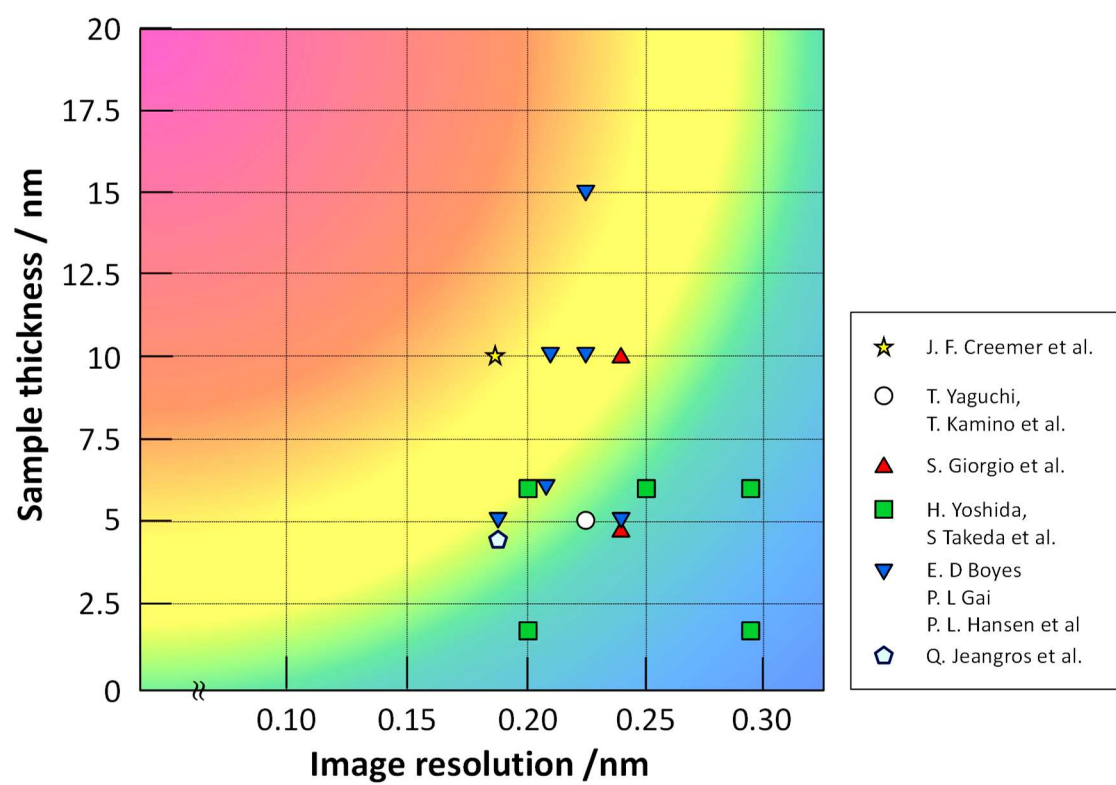


Fig. 2.2 HR-ETEM による先行研究（試料厚さ vs. 達成像分解能）

Table 2.1 HR-ETEM による先行研究例

Reference	Materials	Particle size (nm)	ETEM type	Image resolution (nm) : corresponding lattice indices	Environmental gas		
					Kinds	Pressure (Pa)	Temp. (K)
[1-20]	Cu/ZnO	≈ 10	CLOSE	0.18: Cu(200)	H <sub>2</sub>	120000	773
[2-1]	Au/CeO <sub>2</sub>	≈ 6	OPEN	0.25: Au(100)	Air/CO	2000	298
[2-2]	Cu/ZnO	≈ 6	OPEN	0.21: Cu(200)	H <sub>2</sub>	500	493
[1-9]	Au/TiO <sub>2</sub>	≈ 10	CLOSE	0.24: Au(111)	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	200	623
[1-21]	Ni/NiO	≈ 5	OPEN	0.18: Ni(110)	H <sub>2</sub>	130	773
[1-17]	Pt/CeO <sub>2</sub>	≈ 4	OPEN	0.20: Pt(100)	N <sub>2</sub>	100	298
[1-7]	Pt/TiO <sub>2</sub>	≈ 15	OPEN	0.23: Pt(111)	N <sub>2</sub>	40	773
[1-19]	Pt/Carbon	≈ 5	OPEN	0.23: Pt(111)	Moist air	0.2	373

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 環境セル試料ホルダーの開発

本研究で開発した Window 型環境セル試料ホルダーは、北海道大学のマルチビーム超高圧電子顕微鏡 (JEM-ARM1300, JEOL) のサイドエントリーゴニオメータ対応式のガス貫流加熱一軸傾斜試料ホルダーである。Fig.2.3 に試料ホルダーおよびガス雰囲気試料室の外観を示す。ホルダー先端部には Window 型ガス雰囲気試料室とワイヤーヒーターによる試料加熱機構が内蔵されており、ガス雰囲気 (ガス種、圧力) 及び試料温度の制御は別構成のガス環境制御装置とヒーターコントロールユニットを用いて行う。

Fig.2.4 にホルダー試料室の模式図を示す。セラミック製 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 試料抑えを介して上下 1 組の Window グリッド間にワイヤーヒーターを設置し、これらを上下 1 組の O リング (小) と O リング (大) と蓋をネジで締めこむことにより、試料室ガス雰囲気をシールする機構となっている。Fig.2.5 に試料室シール機構の断面図を示す。使用した Window の詳細については、本章 2.2.2. で後述する。ワイヤーヒーターは線径 0.08 mmφ の Re-W 製で、両端の Cu コーティング部 (2 mm、0.4 mmφ) を試料室内の特殊溝に載せる構造となっており、試料加熱はこのヒーターに直接付着させた試料に限られる。O リングはニトリルゴム製、線径 0.5 mmφ、外径 2.8 mmφ (小)、9.07 mmφ (大) のものを使用した。

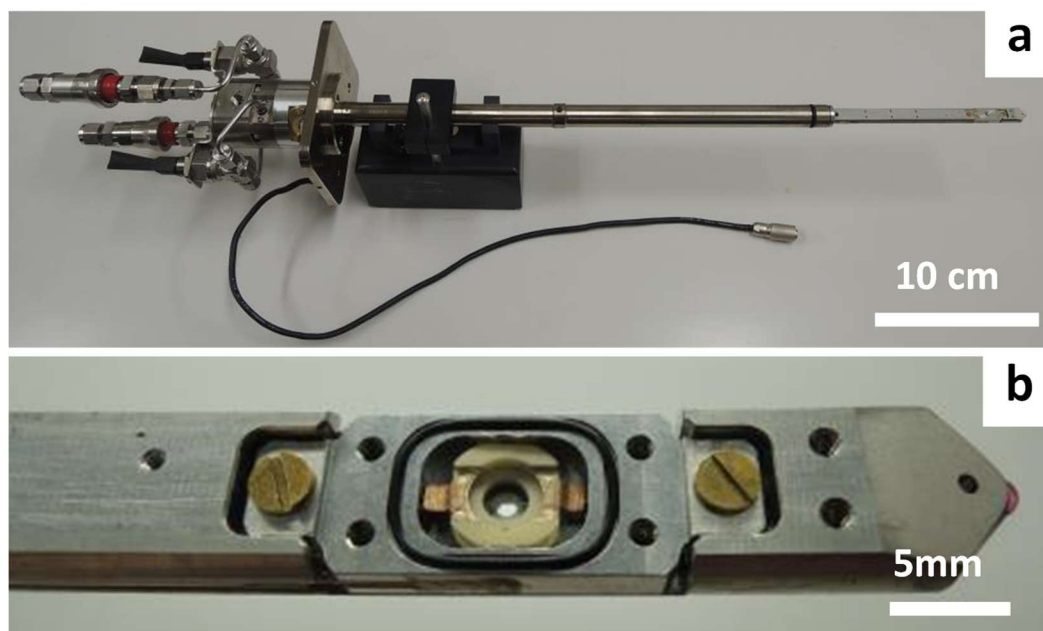


Fig.2.3 環境セル試料ホルダー(a)外観 (b)試料室

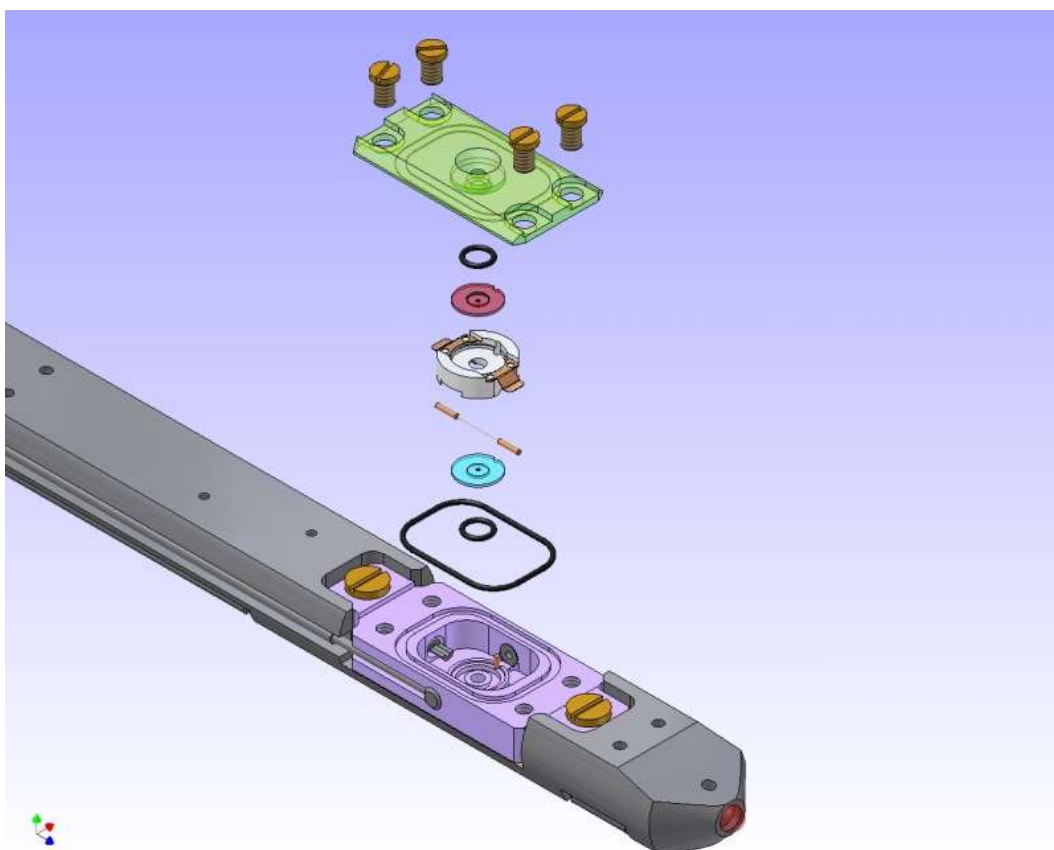


Fig.2.4 環境セルホルダー試料室概図

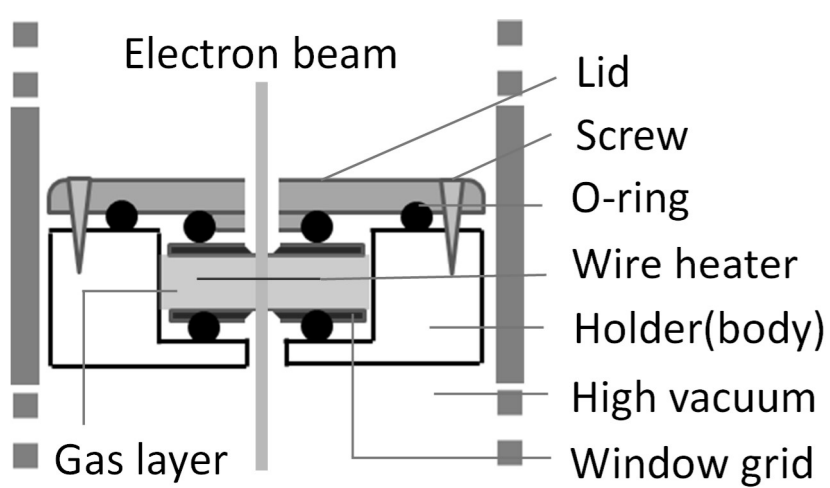


Fig.2.5 環境セルホルダー試料室断面図

## 2.2.2 ガス環境制御システムの開発

2.2.1 で述べたように、ホルダー試料室内の雰囲気制御は、試料室に装填する Window と外部接続されたガス環境制御装置によって行う。ホルダーを含むこれら一連のユニットを以降 EHVEM システムと呼称する。この EHVEM システムは真空排気系とガス供給系の 2 つの系から構成されており、ここでは、それぞれの開発経緯について記述する。

### 2.2.2.1 1<sup>st</sup> EHVEM システム

Fig.2.6 に 1<sup>st</sup> EHVEM システムの回路図および Fig.2.7 に外観を示す。排気系では、ホルダー試料室用と電頭本体の予備排気室用の排気ポンプユニットがそれぞれ別個に設置されており、予備排気室の排気経路に手動バルブを設置することにより、排気速度の調整を可能とし、予備排気の急激な圧力変化による Window の破損防止を図った。ガス供給系では、水素ガスとアルゴンガスのボンベを設置した。Window には、厚さ 50 nm のトリアセチルセルローズ (TAC) 膜を厚さ 30 nm のカーボン蒸着によって補強した厚さ計 80 nm の有機高分子膜を使用した。Table 2.2 に Window の詳細を示す。また、湿気等を含む大気の試料室内への混入を防ぐため、試料セットは不活性ガス雰囲気 (100 kPaAr) にて行った。試験観察として行った Pd 粉末の室温、水素雰囲気その場観察の結果は 2.3.1 にて後述する。

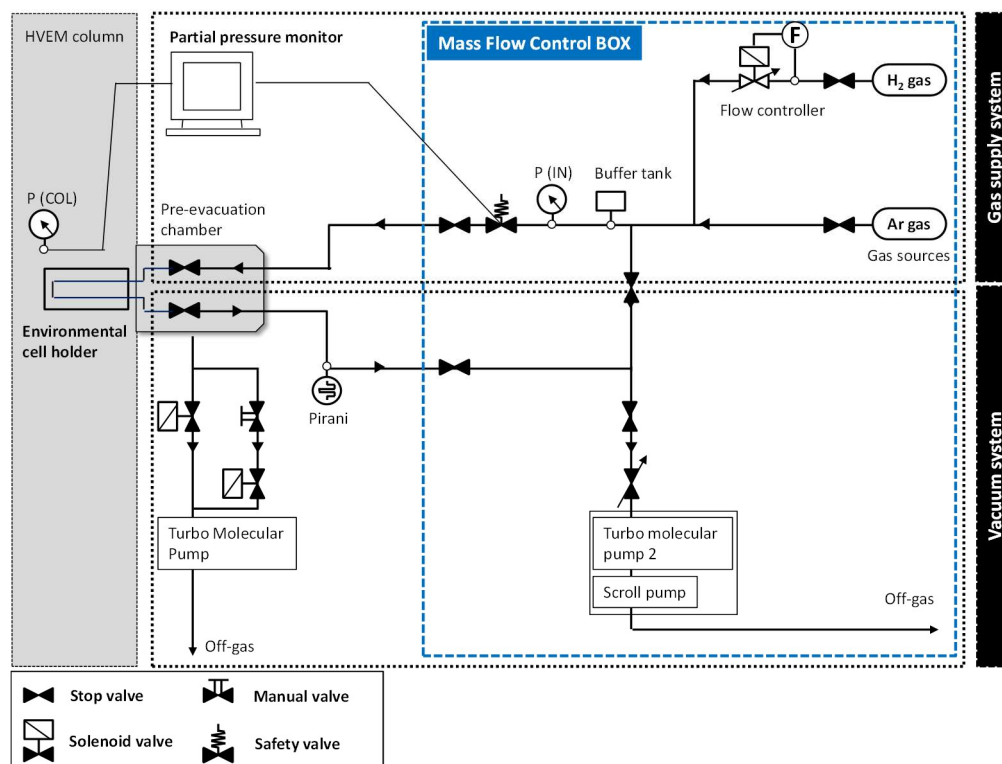


Fig. 2.5 1<sup>st</sup> EHVEM システム回路図



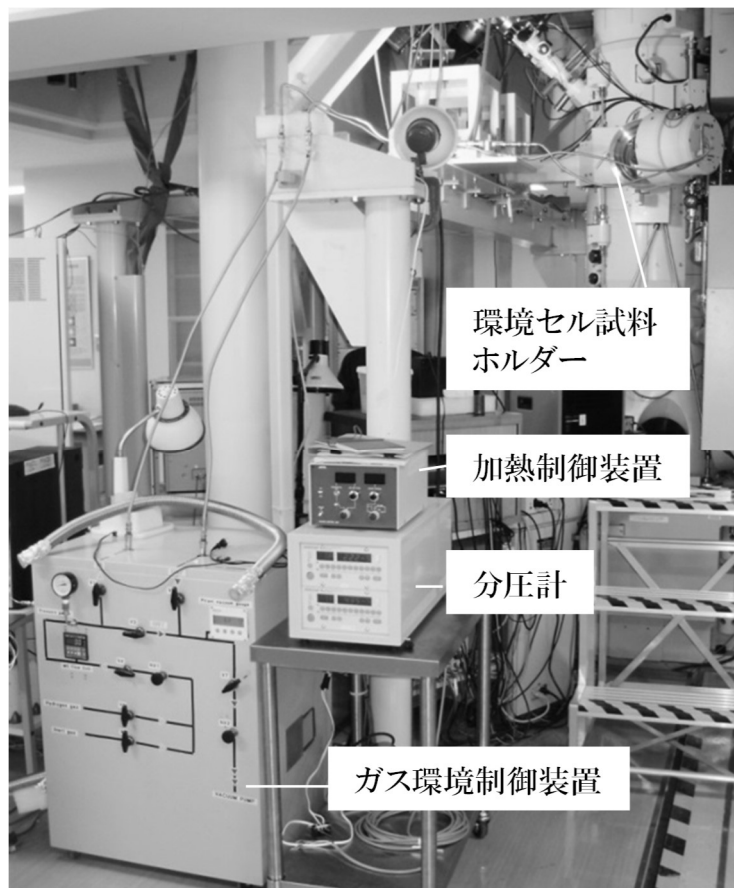


Fig. 2.7 1<sup>st</sup> EHVM システム外観

Table 2.2 1<sup>st</sup> EHVM システム\_使用 Window 詳細

材質	Tri-Acetyl-Cellulose (TAC) / Carbon
厚さ	80 nm (TAC / Carbon = 50 / 30)
寸法	70 $\mu\text{m}\phi$ $\times$ 7
フレーム	Cu: 3.5 mm $\phi$ , 0.2 mm-thick

### 2.2.2.2 2<sup>nd</sup> EHVM システム

Fig. 2.8 に 2<sup>nd</sup> EHVM システムの回路図、Fig. 2.9 に外観写真を示す。2<sup>nd</sup> システムでは、観察時のコンタミネーション（コンタミ）生成防止を目的とする徹底したカーボンフリー化を図った。図中の赤く示した部分が、主な改良点を示している。排気系では、排気コンダクタンスおよび排気能の改善を図り、TMP を 1 台から 2 台に増やし、試料室近傍の供給側と排気側にそれぞれに設置した。また、予備排気時の Window の破損防止を図り、試料室用と電顕予備排気用の排気経路を直結し、試料室と予備排気室の同時排気を可能にした。ガス供給系では、経路にバイクアウト機能を加え、ガス供給時の配管内壁に吸着した不純物の試料室への侵入防止を図った。Window には、耐圧、電子線透過能に優れる厚さ 15 nm のシリコン窒化膜（SiN）を使用した。Table 2.3 に使用した SiN Window の詳細を示す。

試料室内の到達ガス圧力および真空度の測定の精度向上を図り、試料室近傍 2 箇所（供給側、排気側）に圧力計および真空計を設置し、これらの平均値を測定値とした。

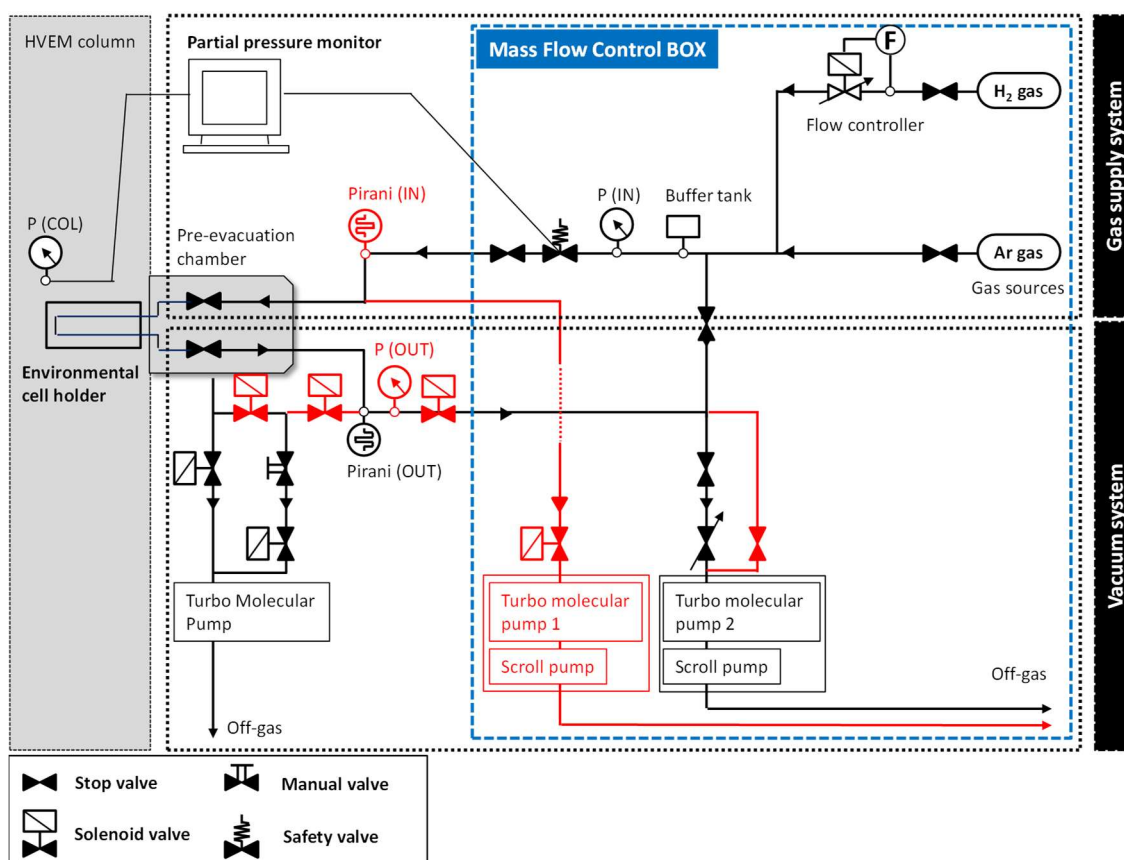


Fig. 2.8 2<sup>nd</sup> EHVM システム回路図

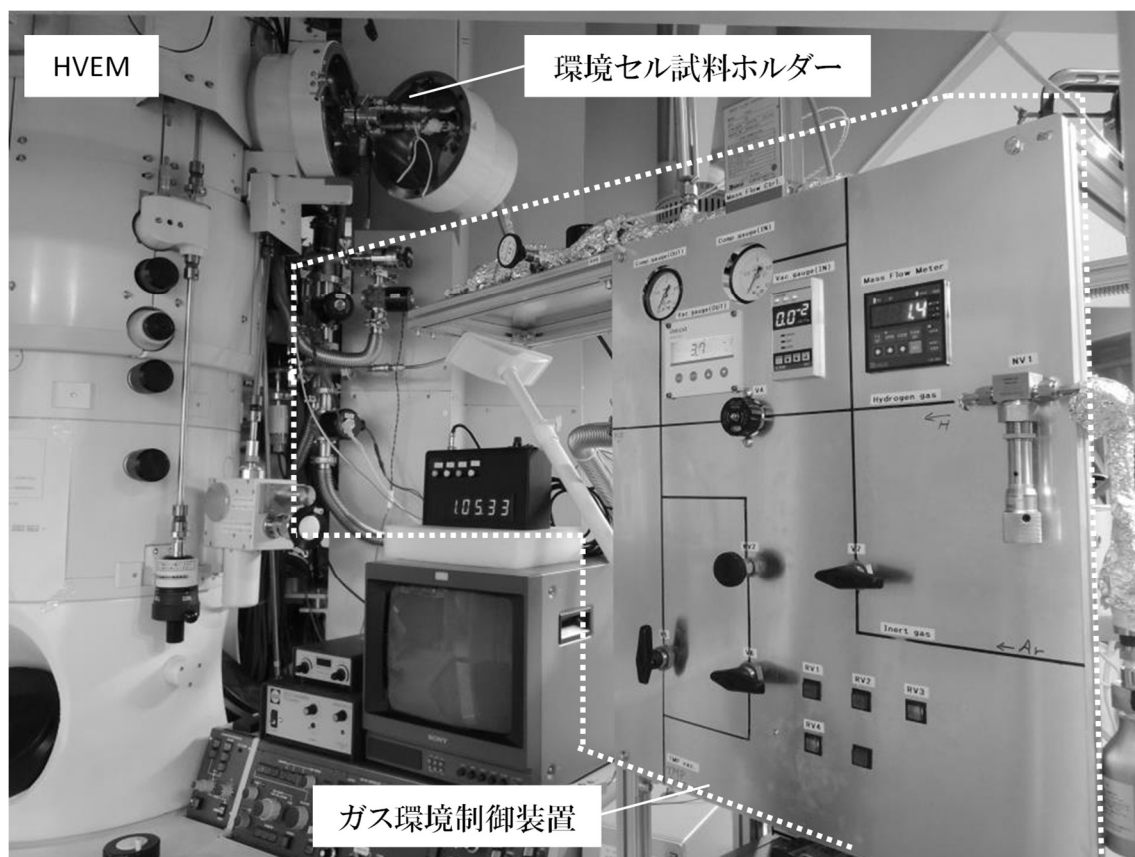


Fig. 2.9 2<sup>nd</sup> EHVEM システム外観

Table 2.3 2<sup>nd</sup> EHVEM システム\_使用 Window 詳細

材質	Silicon Nitride (SiN)
厚さ	15 nm
寸法	0.2×0.2 mm <sup>2</sup>
フレーム	Si_3.5 mmφ_0.2 mm-thick

### 2.2.2.3 3<sup>rd</sup> EHVEM システム

Fig. 2.10 に 3<sup>rd</sup>EHVE システムの回路図、Fig. 2.11 に外観写真を示す。3<sup>rd</sup> システムでは、ガス供給機能の充実を図った。新たに酸素ガス供給源を加え、各々の（酸素、水素、アルゴン）供給経路にそれぞれ流量制御装置を加えることにより、混合ガスの供給が可能となった。また、使用ガスの置換効率を上げるため、粗引き用のスクロールポンプを新たに設置した。Table 2.4 に EHVEM システムの現時点での仕様を示す。

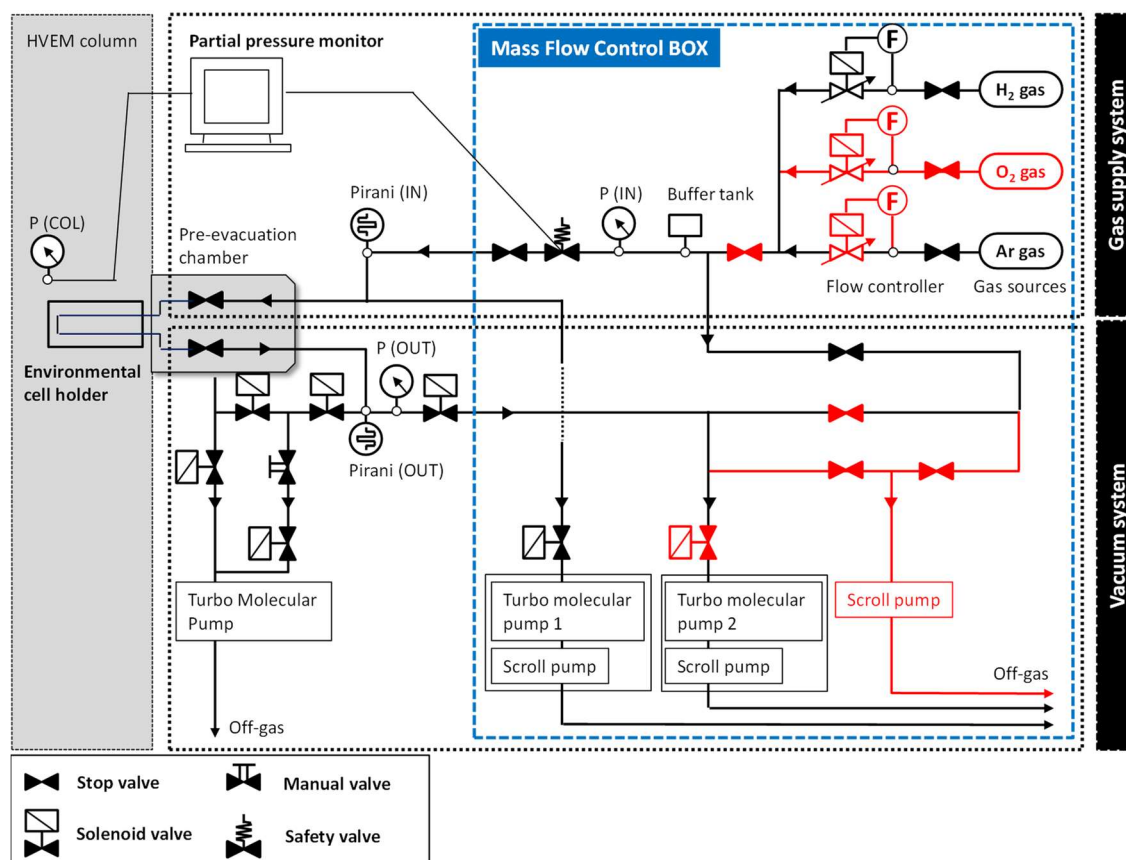


Fig. 2.10 3<sup>rd</sup> EHVEM システム回路図

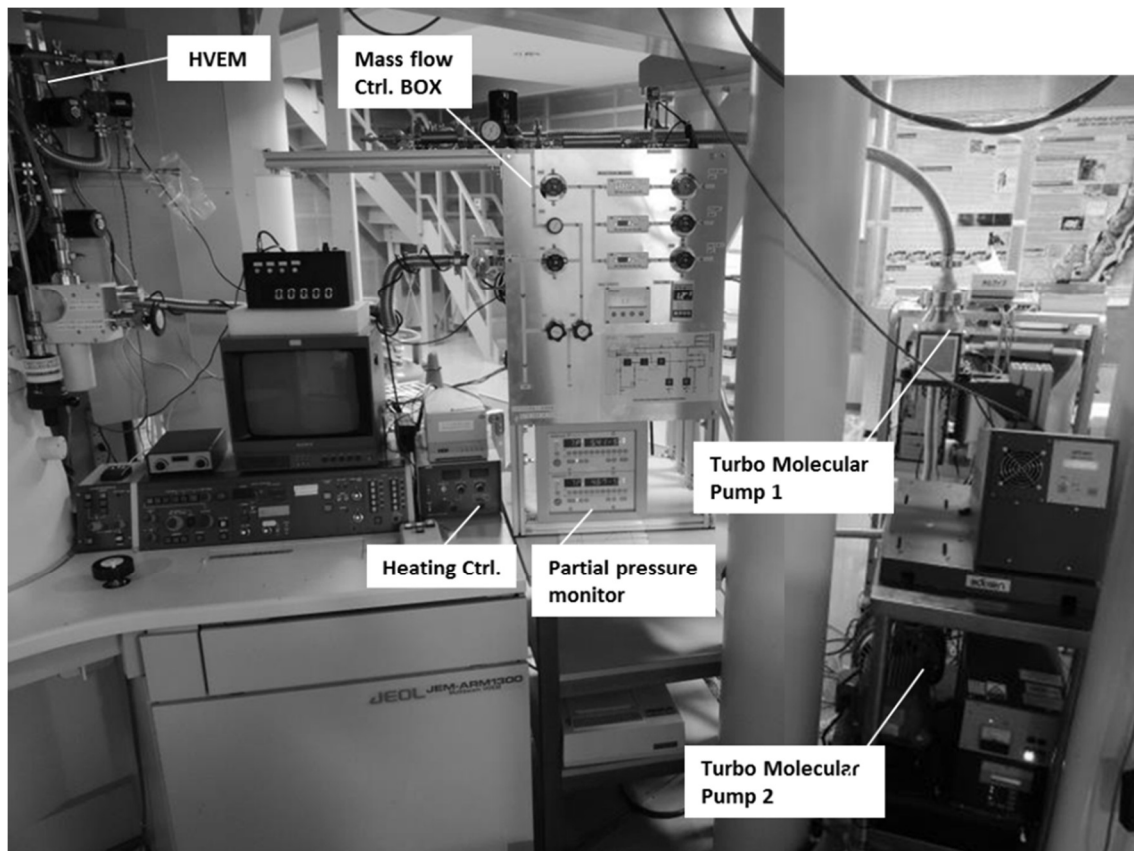


Fig. 2.11 3rd EHVEM システム外観

Table 2.4 EHVEM 仕様

ガス種（混合可）	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , Ar, Air
ガス流量レンジ	H <sub>2</sub> : 4～500 ml/min, O <sub>2</sub> , Ar: 2～200 ml/min
ガス層厚さ	0.6 mm 以下
最大導入ガス圧力	100 kPa
到達真空度	5.0×10 <sup>-2</sup> Pa 以下
最高加熱温度	350℃ ワイヤーヒーターによる直接加熱方式
X 傾斜角度	±20°(X, Y, Z) = (0, 0, 0)時

#### 2.2.2.4 安全機構

本システムには、ガス実験時の不測の事態に備えた安全機構を完備している。ホルダー試料室からのガスリークを検知するため、鏡筒内(COL)および加速管内(ACC)には分圧計を設置し、水素、酸素、窒素、一酸化炭素、二酸化炭素、水分、アルゴンの計 7 種のガスについて分圧の読み取りが可能である。このうち 2 種類のガス分圧については、限界値の設定が可能で、設定値の超過に連動して電頭本体の LOCK VALVE および供給系 VALVE が自動閉鎖することにより、ガスリークによる電頭本体への被害を最小限に抑える仕組みとなっている。現状、限界値は水素およびアルゴンについて設定されている。Table 2.5 に現在の設定限界値を示す。

Table 2.5 分圧計リミット設定値

	Partial pressure [Pa]	
	Acceleration tube (ACC)	Column (COL)
Hydrogen	$2.0 \times 10^{-5}$	$3.0 \times 10^{-2}$
Argon	$1.0 \times 10^{-5}$	$3.0 \times 10^{-3}$

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 その場観察時のコンタミネーション

Fig. 2.12 に 1<sup>st</sup>EHVEM システムによる Pd 粉末の水素雰囲気その場観察（室温）の結果を示す。真空および水素雰囲気観察中の試料室内圧力はそれぞれ、 $3.0 \times 10^0$  Pa および  $5.0 \times 10^4$  Pa であった。真空および水素雰囲気にて撮影された明視野像から、試料周囲にコンタミネーション（コンタミ）が成長している様子が確認できる。電子線照射開始とともに成長を始めたコンタミは、水素ガスの導入に伴いさらに増大し、最終的に約 40 nm 程度の厚さにまで至った。電子線回折パターンにも、この増大に伴うバックグラウンドの上昇が確認できた。一般的に、コンタミの主成分は hidrocarbon といわれる<sup>3-4)</sup>。従って、試料室内に混入あるいは残留した hidrocarbon が生成要因となった可能性は極めて高い。以上の考察から、コンタミの防止および像分解能回復にはセル内のカーボンフリー化が有効であると考えた。

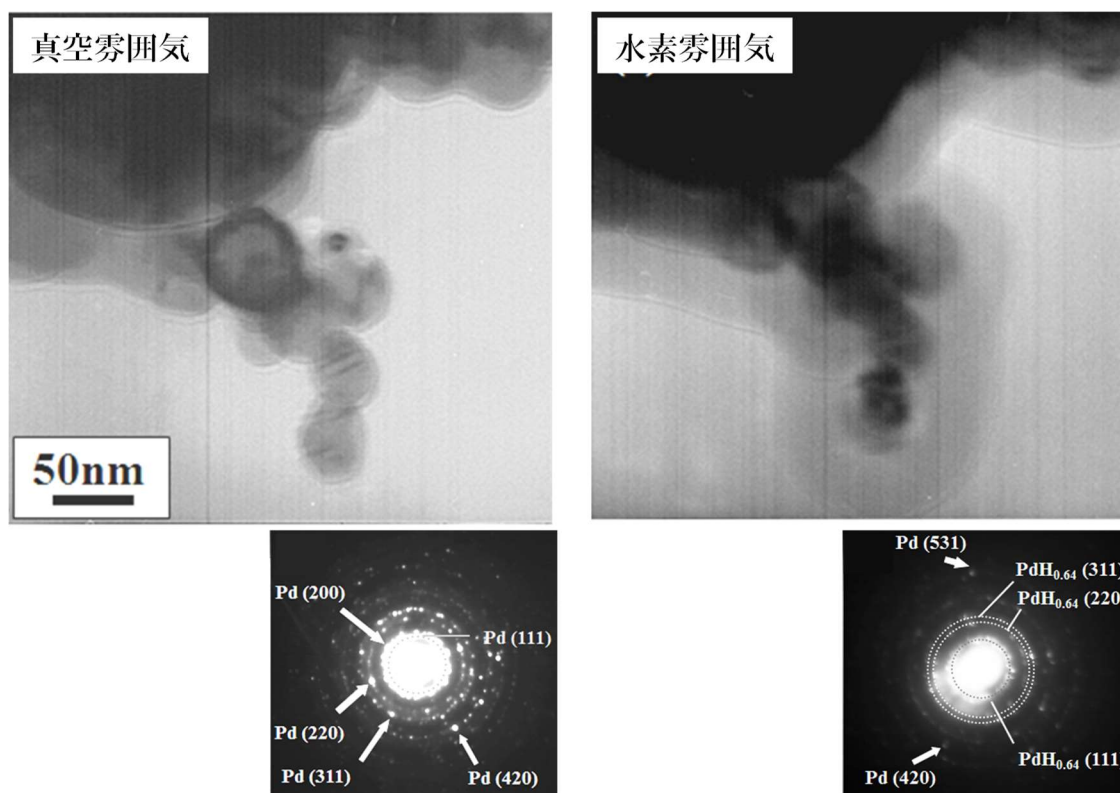


Fig. 2.12 1<sup>st</sup> EHVEM システムによる Pd 粉末のその場観察結果



### 2.3.3 3<sup>rd</sup> システムによる真空雰囲気

観察試料として、SiN 上に真空ビーム蒸着法で製膜した厚さ 10 nm のパラジウム(Pd)薄膜を用いた。試料の作製方法および観察方法の詳細は 3.2.1 にて後述する。

Fig. 2.13 に Pd 薄膜の室温、真空雰囲気における高分解能像を示す。2.3.1 で前述したように、 $10^0$  Pa 程度の低真空雰囲気では、観察開始とほぼ同時に試料表面に生じるコンタミによって高分解能観察が著しく阻害されてきた。この問題に対する種々の対策（詳細は 2.2.2 にて前述）を講じた 2<sup>nd</sup> および 3<sup>rd</sup> システムでは、真空度  $5.0 \times 10^{-2}$  Pa 程度の真空雰囲気観察が可能となり、コンタミのない安定した高分解能観察が可能となった。Fig.2.7 から、面間隔 0.22 nm および 0.19 nm の格子像(111)<sub>Pd</sub> および(200)<sub>Pd</sub> を鮮明に確認できる。

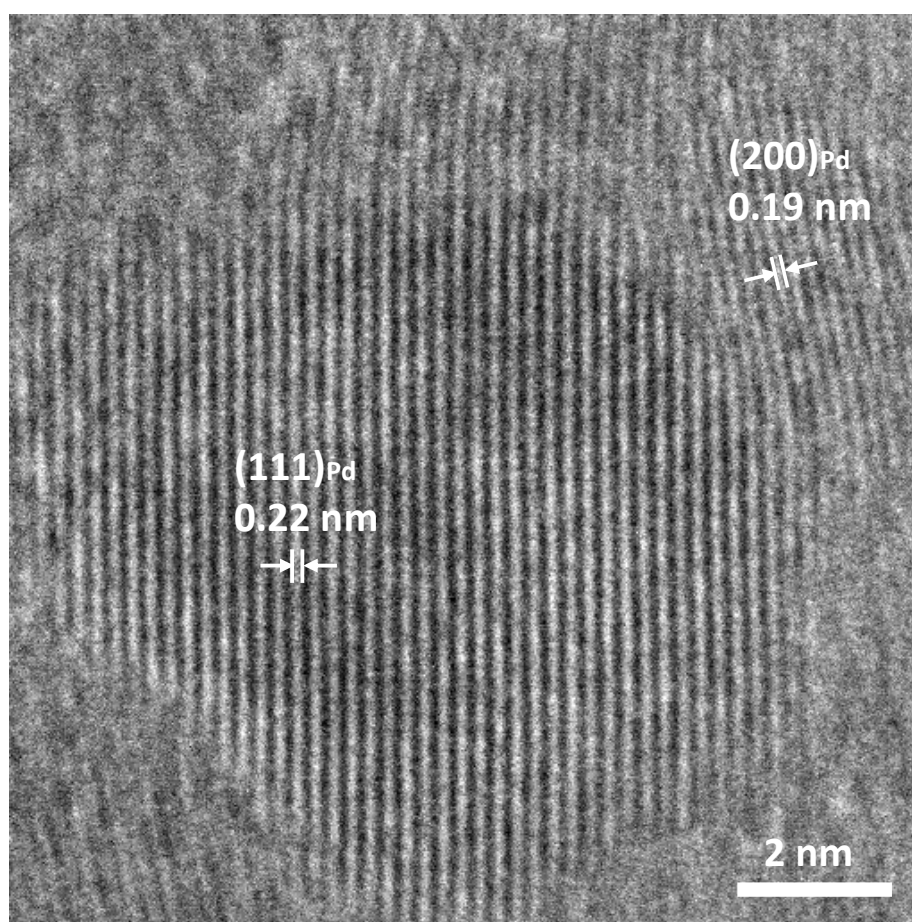


Fig. 2.13 室温、真空雰囲気（ $5.0 \times 10^{-2}$  Pa）における Pd 結晶粒の高分解能像



### 2.3.2 3rd システムによるガス雰囲気

#### 2.3.2.1 水素雰囲気

Fig. 2.14 に水素雰囲気（室温、20, 40, 100 kPa）にて撮影した Pd 薄膜（20 nm-thick）の高分解能像およびフーリエ変換パターン（FFT）を示す。全ての圧力雰囲気、Pd の水素化物相である  $\text{PdH}_{0.6}$  の格子像  $(200)\text{PdH}_{0.6}$  と  $(111)\text{PdH}_{0.6}$  およびこれらに対応する FFT スポットが確認された。それぞれの面間隔の値は、 $d_{(111)\text{PdH}_{0.6}} = 0.23 \text{ nm}$ ,  $d_{(200)\text{PdH}_{0.6}} = 0.20 \text{ nm}$  である。図の青線枠より内側に見られるスポットは、これらの格子像で構成される空間周波数の低いモアレ縞に由来するものである。さらに、100 kPa 圧力雰囲気では  $d_{(311)\text{PdH}_{0.6}} = 0.12 \text{ nm}$  に対応する FFT スポットが確認された。FFT 解析による像分解能評価（Appendix 1）によれば、大気圧クラスの高圧ガス雰囲気における達成像分解能は、J. F. Creemer らによる 500°C、120 kPa 水素雰囲気における 0.18 nm が現状の世界最高水準である。本システムは、ガス雰囲気高分解能 TEM（HR-ETEM）による達成像分解能において、この世界最高水準に迫る 100 kPa 水素雰囲気での像分解能 0.12 nm を実現した。

#### 2.3.2.2 アルゴン雰囲気

Fig. 2.15 にアルゴン雰囲気（室温、20, 40, 100 kPa）にて撮影した Pd 薄膜（20 nm-thick）の高分解能像およびフーリエ変換像（FFT）を示す。全ての圧力雰囲気、Pd の格子像  $(111)\text{Pd}$  と  $(200)\text{Pd}$  およびこれらに対応する FFT スポットが確認された。それぞれの面間隔の値は、 $d_{(111)\text{Pd}} = 0.22 \text{ nm}$ ,  $d_{(200)\text{Pd}} = 0.19 \text{ nm}$  であることから、本システムによる 100 kPa アルゴン雰囲気での像分解能 0.19 nm が保証されたが、水素雰囲気における達成像分解能には至らなかった。この結果から、達成像分解能への雰囲気の影響については、ガス種依存性があることが示唆される。

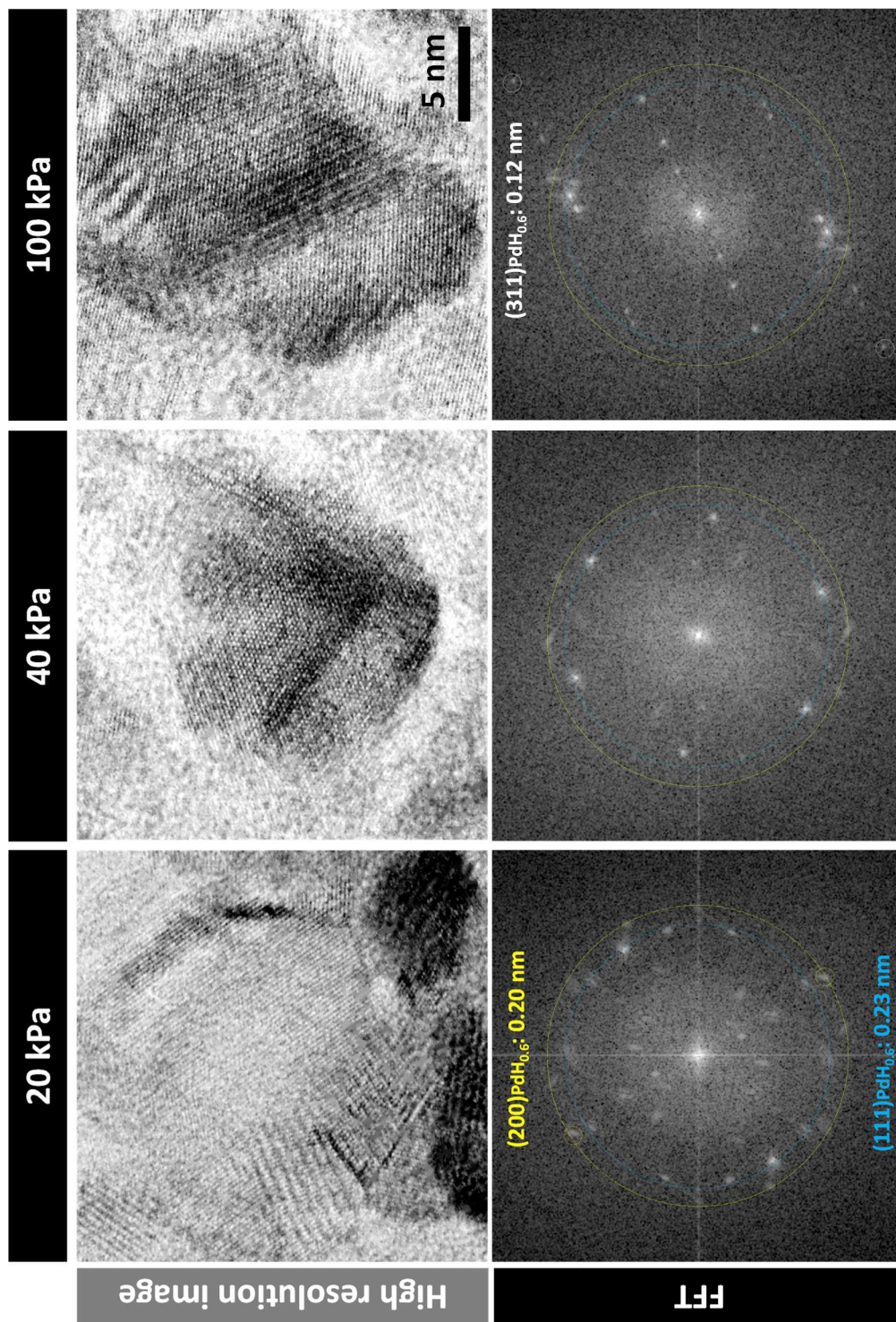


Fig.2.14 水素雰囲気 (20, 40, 100 kPa) における達成像分解能.



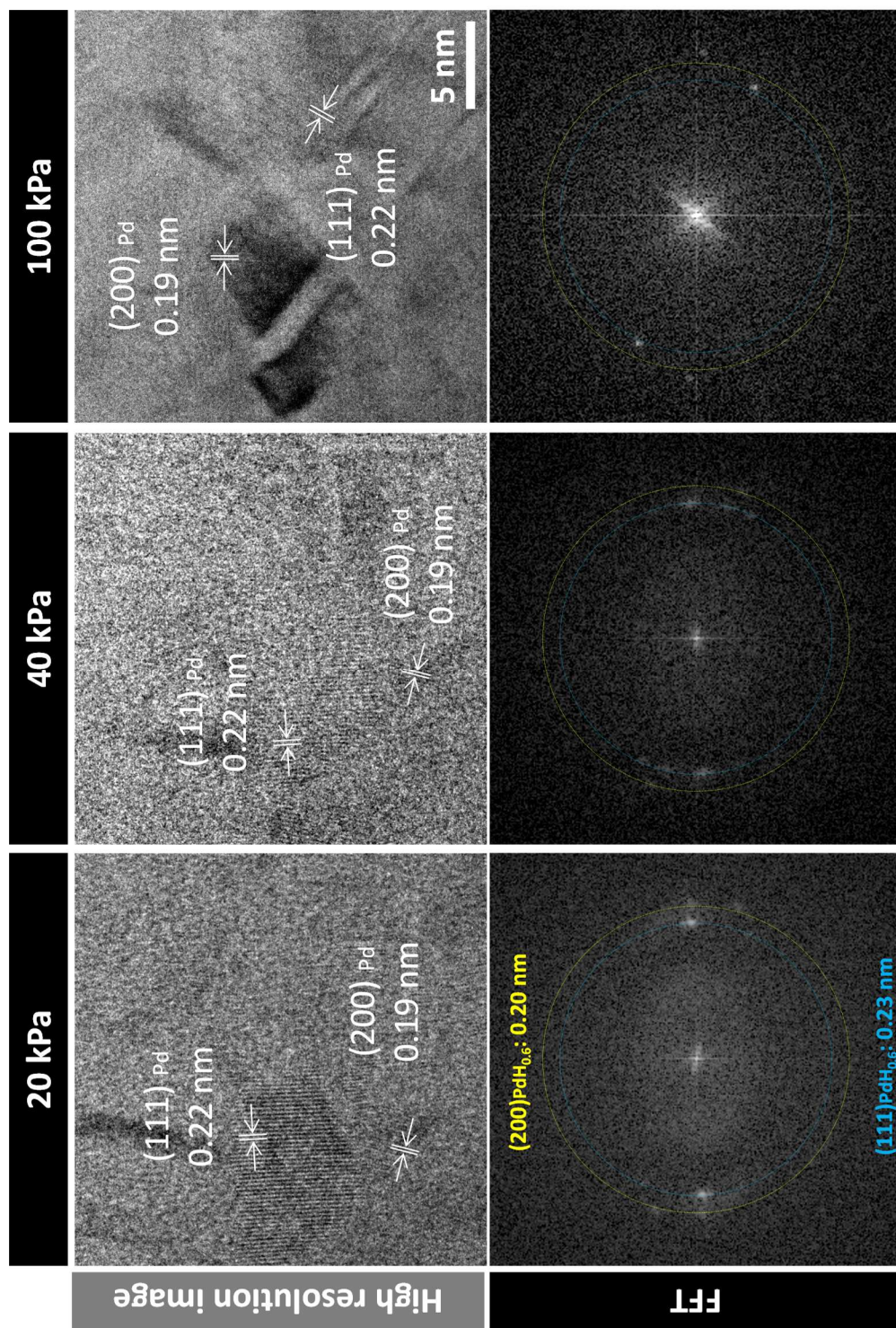


Fig.2.15 アルゴン雰囲気 (20, 40, 100 kPa) における達成像分解能.

## 2.4 結言

本章では、加速電圧 1250kV の超高圧電子顕微鏡用ガス環境セルシステム(EHVEM)を開発し、パラジウム薄膜のガス雰囲気その場観察により達成分解能を評価した。観察は、室温、真空 ~100kPa 水素およびアルゴンガス雰囲気にて行い、以下の結論を得た。

- 1) 圧力: 真空~100 kPa、温度: 室温~350°C（ヒーターに直接付着した試料に限る）のガス雰囲気制御下における HVEM その場観察が可能となった。
- 2) 本研究で開発した EHVEM システムによる、種々のガス雰囲気における像分解能は、以下の値を達成した。
  - ・ 水素雰囲気: 0.12 nm @ ~100 kPa
  - ・ アルゴン雰囲気: 0.19 nm @ ~100 kPa

以上の結果より、HVEM の材料科学への応用性はさらなる広がりを得たと言えよう。特に、北海道大学のマルチビーム超高圧電子顕微鏡を用いた耐照射性材料の研究開発において、一層の活用が期待される。

## 参考文献

- [1] H. Yoshida, Y. Kuwauchi, J. R. Jinschek, K. Sun, S. Tanaka, M. Kohyama, S. Shimada, M. Haruta, and S. Takeda, *Science* **335** (2012) 317-319
- [2] P. L. Gai, E. D. Boyes, S. Helveg, P. L. Hansen, S. Giorgio, and C. R. Henry, *MRS BULLETIN*, Vol.32, DEC. (2007)
- [3] M. Tanaka, *Microscopy* **19 (1)** (1984) 55-57
- [4] A. Koreeda, *Microscopy* **19 (1)** (1984) 58-60
- [5] S. Horiuchi, T. Hanada, M. Ebisawa, Y. Matsuda, M. Kabayashi, and A. Takahara, *ACS NANO* **3 (5)** (2009) 1297-1304

## 第3章 水素貯蔵反応のその場観察

### 3.1 諸言

水素貯蔵材料は体積充填密度が大きく、液体や気体状態で水素を貯蔵する方法と比較して、安全かつコンパクトに水素の貯蔵・運搬が可能なため、燃料電池自動車の水素貯蔵タンクあるいは家庭用定置式水素貯蔵システムへの実用化が期待されている<sup>1,2)</sup>。

この実用化にむけては、水素吸放出反応速度、反応熱力学および水素貯蔵量といった種々の水素貯蔵特性の向上が求められる。一部で既に実用化が進められている  $\text{LaNi}_5$  や  $\text{TiFe}$  など、水素化反応により金属水素化物を生成する水素貯蔵合金では、水素化に伴う著しい体積膨張を伴うため、材料中にひずみを生じ、このひずみを緩和するための原子空孔、転位や積層欠陥などの格子欠陥が多数導入される<sup>3-5)</sup>。これらの格子欠陥は、水素放出過程で水素をトラップして放出量を低下させ、逆に吸蔵過程で水素の拡散経路となって反応を促進する可能性があると考えられている。他にも、水素の吸放出を繰り返すことにより、 $\text{LaNi}_5$  相中に水素貯蔵特性のより低い  $\text{La-Ni}$  水素化物と  $\text{Ni}$  クラスターが分解生成し、水素貯蔵量が低下するといった報告もある。以上のことから、反応過程における物質相の生成挙動および微細構造変化、欠陥挙動等に関する知見を得ることは、高機能材料の設計指針を立てる上で非常に重要となってくる。

透過型電子顕微鏡(TEM)その場観察は、種々の化学反応や外部応力の付加に伴う組織変化や構造変化を局所的かつ直接的に捉える手法として、材料研究への応用が積極的に試みられてきた。水素貯蔵材料の基礎研究への応用もその1つとして挙げられる。特に、その場観察による水素放出反応機構に関する多数の先行研究がある<sup>6-9)</sup>。TEM 鏡筒内の高真空雰囲気における試料加熱で水素放出が進行するため、観察が比較的容易であったことが、この理由として挙げられよう。一方で、水素吸蔵反応に関しては、水素化前後の物質相の同定あるいはその結晶構造や微細組織変化の観察から反応機構を推測するもの<sup>10-12)</sup>が大半で、統一的理解が得られていないのが現状である。この現状を打破するためには、水素吸蔵反応のその場観察が有効と考えられるが、TEM 鏡筒内に水素圧力環境を構築する手法が確立されていなかったため、これまでその実現が困難であった。今日では、環境制御型透過型電子顕微鏡(ETEM)技術開発の著しい発展により、ガス環境における TEM その場観察も可能となった。しかしながら、可燃性ガスで、拡散速度が速く、微小リークでも電子銃にダメージを与えかねない水素ガスを扱う上に、反応条件に大気圧クラスの高圧環境を要する材料が多いため、その安全性の観点から、現在においても水素貯蔵材料の水素貯蔵反応のその場観察は敬遠されつつあるように感じられる。

また、近年精力的に研究が進められている  $\text{Li}$  や  $\text{Mg}$  などの軽金属を基とした軽金属系水素貯蔵材料は、TEM 観察時の電子線照射の影響で分解してしまうという問題があった。と

ころが最近、入射電子線の高加速化によって、試料中の弾性散乱および非弾性散乱に起因する前述の分解および試料へのダメージ軽減が可能であることが理論的に提唱された<sup>13)</sup>。

そこで、本章では、前述の懸念事項に対する安全性を完備し、かつ大気圧クラスの高圧ガス雰囲気での高分解能観察が可能な、本研究で開発した超高压電子顕微鏡用ガス環境セル（EHVEM）システムを水素貯蔵反応のその場観察に応用することを目的とした。特に実験では、水素雰囲気における高分解能観察を行い、転位などの格子欠陥について水素圧力の増大に伴う局所変化を捉えた。



## 3.2 実験方法

### 3.2.1 試料作製

室温で水素吸蔵平衡圧が 2000 Pa 程度のパラジウム(Pd)薄膜を観察試料として作製した。Pd は室温で大気中に曝しても酸化物等の反応障壁を形成しないため、ガス反応その場観察用試料として利点が多い。観察試料となる Pd 薄膜の作製は、真空蒸着装置 (EB-1500R) を用いて行った。厚さ 15 nm の SiN Window 上に厚さ 10 nm 程度の Pd 薄膜を成膜した。蒸着源には、Pd 線材 (純度 99.95%、ニラコ製、1.0 mmφ) を使用した。蒸着は  $1.0 \times 10^{-5}$  Pa 以下の高真空雰囲気で行い、膜厚は Window グリッド近傍に設置された水晶式膜厚計で測定した。

### 3.2.2 実験方法

水素雰囲気その場観察は、超高圧電子顕微鏡 (JEM-ARM1300, JEOL) および本研究で開発した EHVM システムを用いて行った。上述のように作製した Pd 薄膜試料を Fig. 3.1 に示すように環境セルホルダーに装填した。その後、室温、真空および水素雰囲気にて Pd 薄膜の水素雰囲気その場観察を行った。Table 3.1 にその場観察の実験条件について示す。

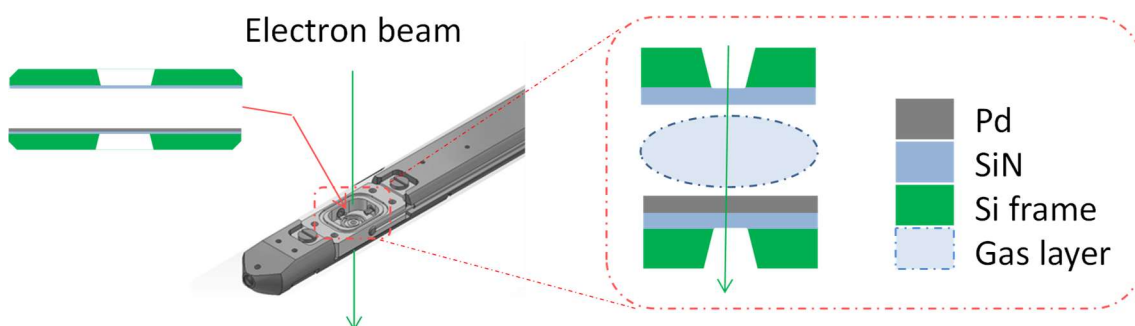


Fig. 3.1 薄膜試料の環境セルホルダーへの装填概要

Table.3.1 水素化反応その場観察条件

雰囲気	(導入最大) 圧力 [Pa]	
真空	$5.0 \times 10^{-2}$ 以下	
水素	低倍像観察	$1.0 \times 10^4$
	高分解能観察	$4.0 \times 10^4$



### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 水素雰囲気低倍像その場観察

Fig. 3.2 は、真空雰囲気の水素を 10 kPa まで導入した際の Pd 薄膜の低倍像その場観察の結果である。2 kPa 導入時に、結晶粒の結合を伴う著しい形状変化（粗大化）が生じた。この理由として、水素化膨張により結晶粒界に圧縮応力が生じた結果、粒界エネルギーが上昇し、これを軽減するために粒界面積を減少させる方向に粒界移動が生じたためと考えられる。Fig. 3.3 にこの粗大化機構について図示したものを示す。一方、2～10 kPa 導入時には、結晶粒のコントラストに変化が見られたが、2 kPa 導入時に見られたような結晶粒の形状およびサイズに関する大きな変化は見られなかった。このコントラスト変化は、パラジウム水素化物相への水素固溶に伴う局所的な応力場の変化に対応した現象と考えられる。固溶領域では、水素化領域で見られたような体積膨張は起きない<sup>14-15)</sup>ため、マクロ観察により局所的な応力場の変化を捉えるのは困難である。従って、水素雰囲気における高分解能像その場観察により、格子欠陥の挙動を捉えることが有効と考えられる。

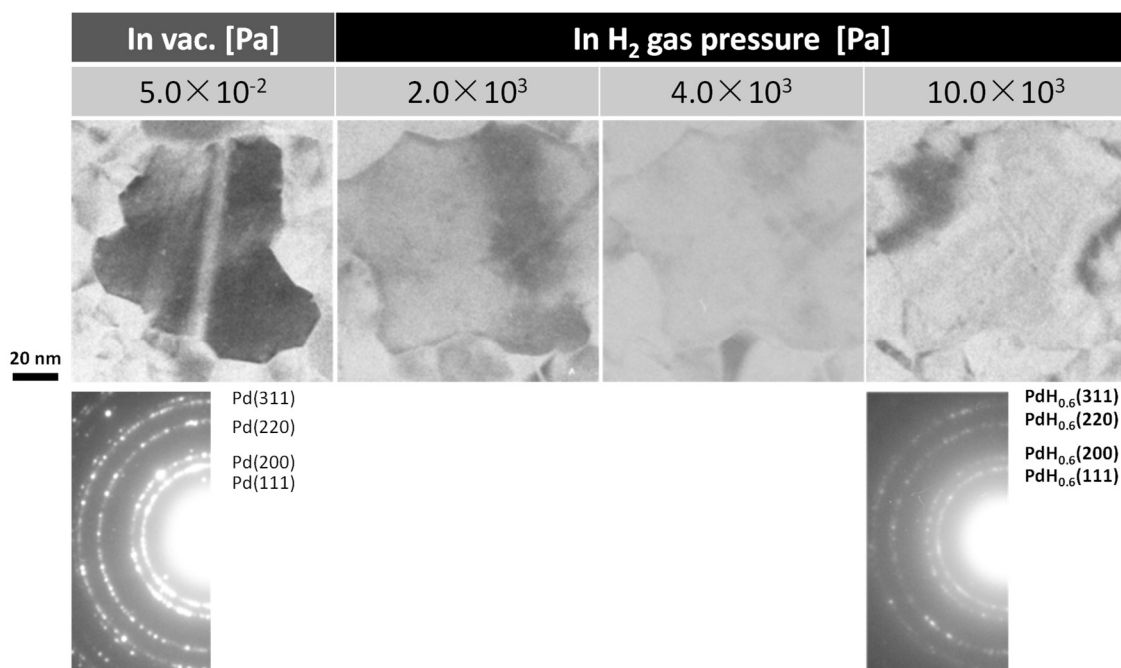


Fig. 3.2 水素雰囲気その場観察結果（低倍像）

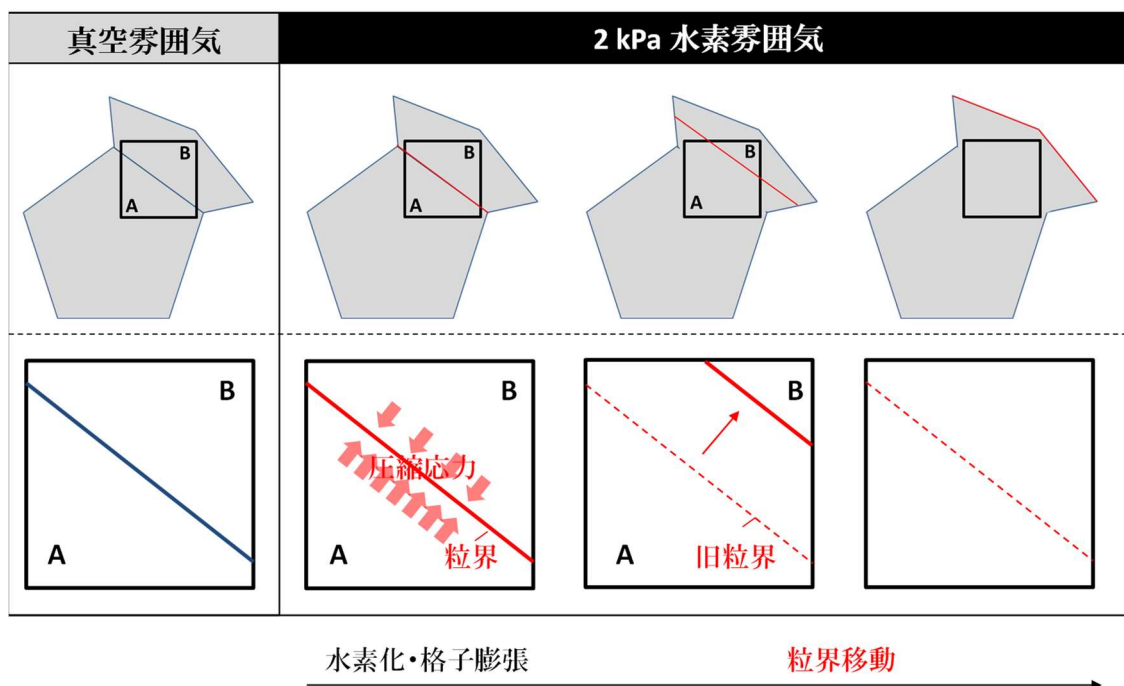


Fig.3.3 パラジウムの水素化に伴う結晶粒粗大化機構

### 3.3.2 水素雰囲気高分解能その場観察

Fig. 3.4 に水素を 10 ~ 40 kPa まで導入した際の Pd 薄膜の高分解能像その場観察結果を示す。図中の白枠の領域に対応するフーリエ変換像 (FFT) 解析の結果、全ての圧力条件で検出されたスポットは、面間隔  $d = 0.23 \text{ nm}$  の (111)  $\text{PdH}_{0.6}$  に由来するものであった。このことから、この圧力領域ではパラジウムは水素化物として存在していたことが確認された。このスポットに逆フーリエ変換をかけて結像させることにより、(111)  $\text{PdH}_{0.6}$  の格子縞に対応する逆フーリエ変換像 (IFFT) を得た。この像から、(111)  $\text{PdH}_{0.6}$  上に形成した転位コアの位置を直接捉えることができた (挿入図、黄色矢印)。それぞれの圧力における転位コアの位置をプロットした結果 (黄色円)、圧力変化に伴ってコアの分布および数が変化している様子が見られた。Fig. 3.5 は、これらの変化を結晶粒全域についてプロットした結果である。図中の黄色ドットが、転位コアの位置を示す。Fig.3.6 に  $10 \times 10 \text{ nm}^2$  中に形成した転位コアの数と水素圧力との関係を示す。転位コアの数は、圧力の増大に伴って増加しており、40 kPa 導入時の転位コアの数は 10 kPa 導入時の約 2 倍にまで増加していた。また、この転位コアの増加傾向は、結晶粒界近傍において顕著に見られた。これらの結果から、水素固溶が生じる圧力領域では、固溶は結晶粒界から進行し、近傍に生じた歪場を緩和するために転位が導入されるということが示唆された。

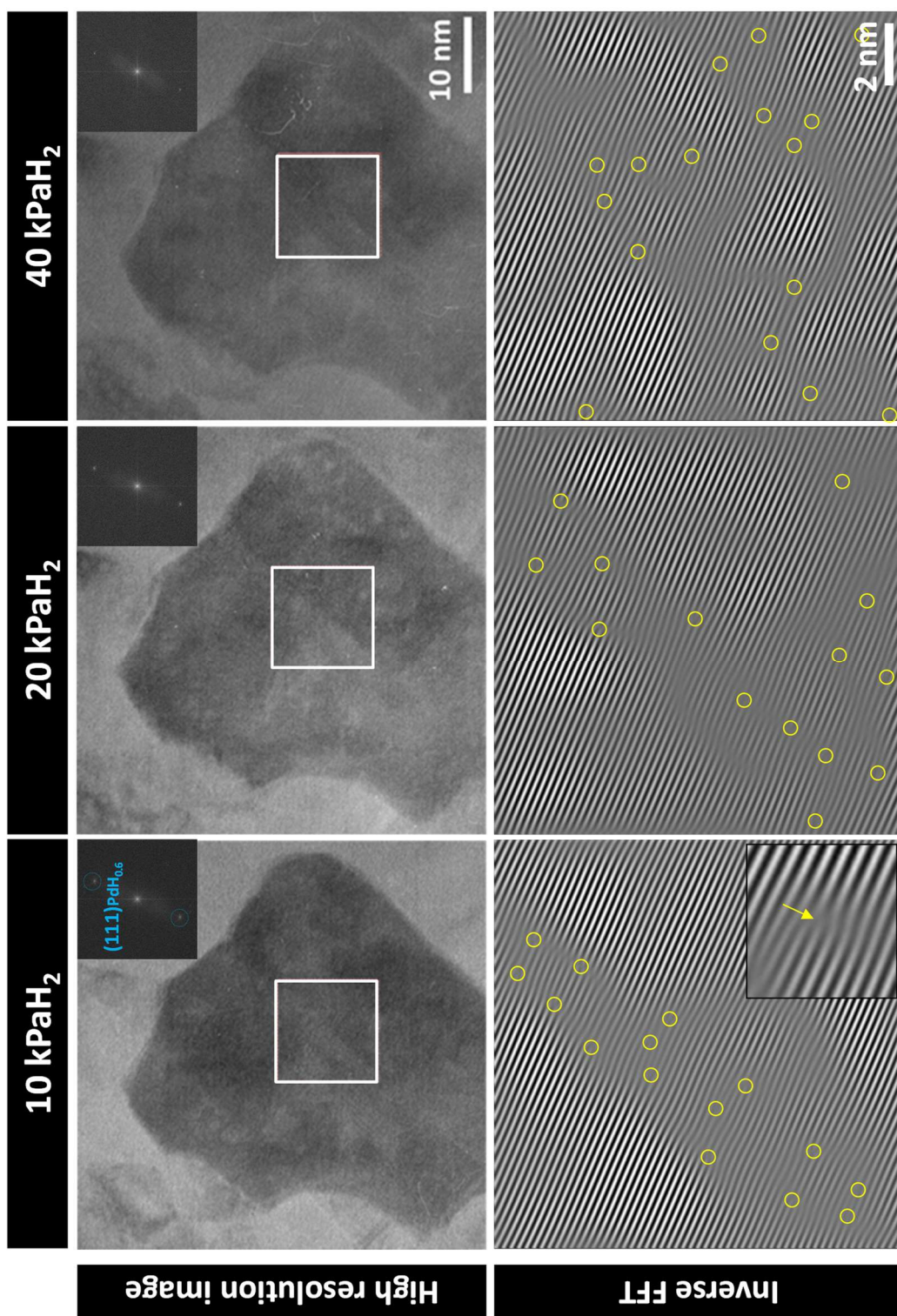


Fig.3.4 水素雰囲気高分解能像その場観察結果

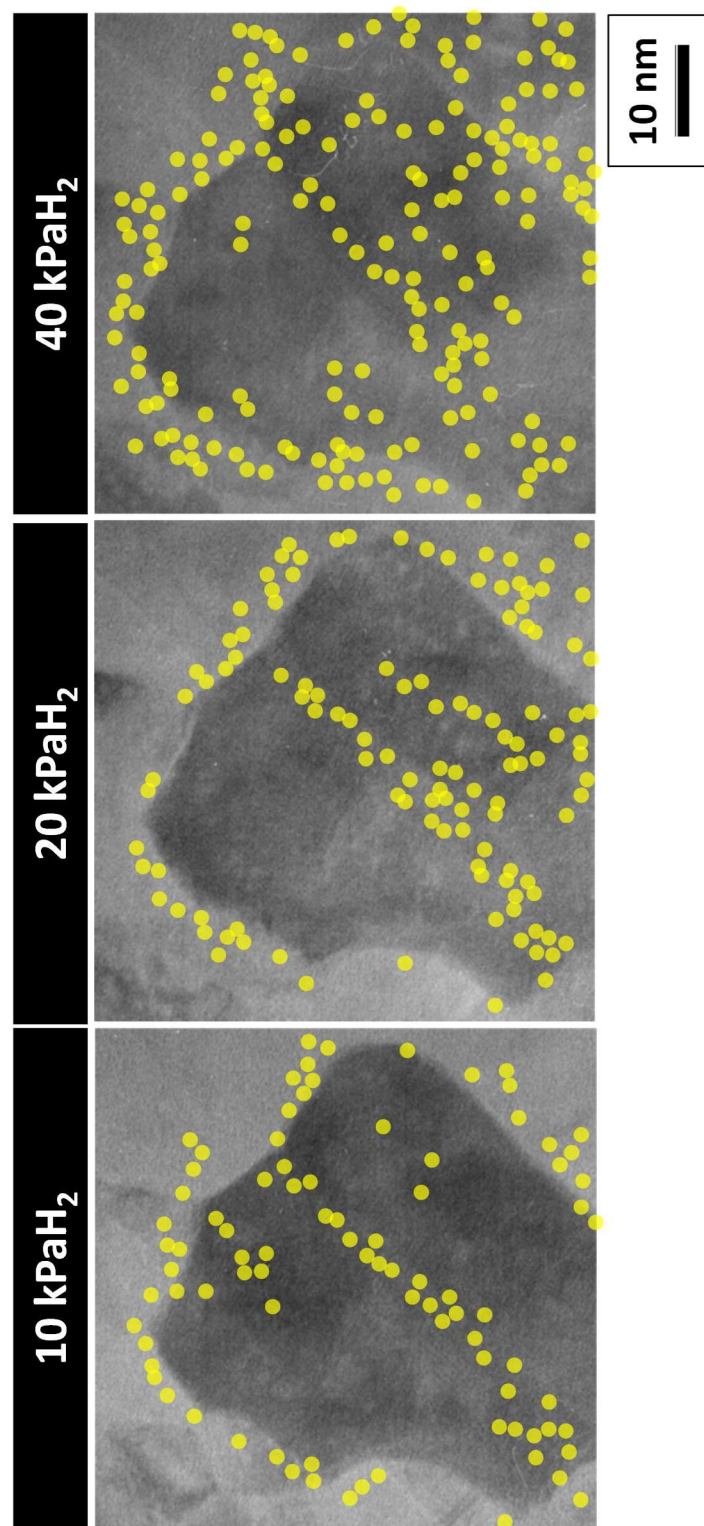
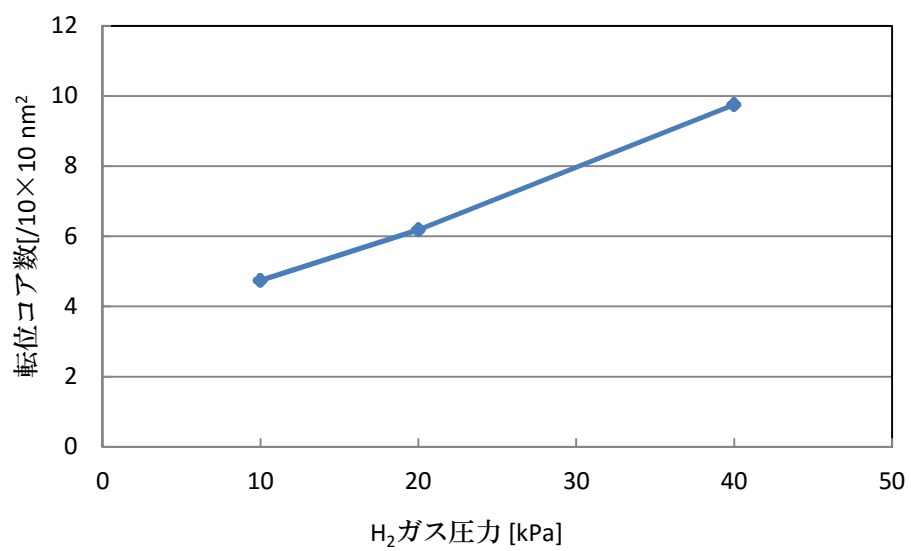


Fig.3.5 転位の数および分布変化その場観察結果

Fig. 3.6 水素圧力と転位コア数の関係



### 3.4 結言

開発した EHVM システムを Pd 薄膜の水素貯蔵反応のその場観察に応用した。水素圧力増大に伴う水素化過程における局所構造変化を高分解能観察し、以下の結果を得た。

1. 低倍像その場観察により、水素化反応後の結晶粒の粗大化を直接観察することができた。その結果、結晶粒の粗大化は、隣り合う結晶粒同士の結合により進行することが確認された。
2. 水素圧力の増大に伴い、結晶粒内あるいはその周囲に形成した格子欠陥（転位）挙動をその場観察することができた。その結果、転位は結晶粒界近傍から形成されていくこと、また、その数も増加していくことが判明した。



## 参考文献

- [1] L. Schlapbach and A. Züttel, *Nature* **414** (2001) 353-358
- [2] D. Mori and K. Hirose, *Int. J. Hydrogen Energy* **34** (2009) 4569-4574
- [3] B. Decamps, J. M. Joubert, R. Cerny, and A. Percheron-Guegan, *J. Alloys Compd.* **404-406** (2005) 570-575
- [4] T. Yamamoto, H. Inui, and M. Yamaguchi, *Intermetallics* **9** (2001) 987-991
- [5] J. Matsuda, Y. Nakamura, and E. Akiba, *J. Alloys Compd.* **509** (2011) 7498-7503
- [6] S. Isobe, A. Ono, H. Yao, Y. Wang, N. Hashimoto, and S. Ohnuki, *Appl. Phys. Lett.* **96** (2010) 223109
- [7] J. W. Kim, J. P. Ahn, D. H. Kim, H. S. Chung, J. H. Shim, Y. W. Cho, and K. H. Oh, *Scripta Materialia* **62** (2010) 701-704
- [8] S. Isobe, H. Yao, Y. Wang, H. Kawasaki, N. Hashimoto, and S. Ohnuki, *Int. J. Hydrogen Energy* **35** (2010) 7563-7567
- [9] H. Yao, S. Isobe, Y. Wang, N. Hashimoto, and S. Ohnuki, *Int. J. Hydrogen Energy* **38** (2013) 3689-3694
- [10] S. Isobe, A. Umeda, T. Wakasugi, T. Ma, R. Yamagami, S. Hino, Y. Wang, N. Hashimoto, and S. Ohnuki, *Materials Transactions* **55** (2014) 1175-1178
- [11] J. Matsuda, K. Yoshida, *Microscopy* **49** (2) (2014) 83-87
- [12] O. Friedrichs, J. C. Sanchez-Lopez, C. Lopez-Cartes, T. Klassen, R. Bormann, and A. Fernandez, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 7845-7850
- [13] Y. Wang, T. Wakasugi, S. Isobe, N. Hashimoto, and S. Ohnuki, *Microscopy* **0** (0) (2014) 1-11
- [14] Worsham et al, *Phys. Chem. Solids*, **3** (1957) 303
- [15] Y. P. Khodyrev, R. V. Baranova, R. M. Imanov, S. A. Semiletov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **14** (1978) 1645

## 第4章 SiCの雰囲気制御電子線照射その場観察

### 4-1 諸言

福島第一原発事故を機に、安全な原子力システムの実現が求められている。軽水炉炉心部材についての研究において、現行のジルカロイよりも、高い事故耐性を持つシリコンカーバイド（SiC）の研究開発が進められている。SiCの最大の利点は、金属-水反応の回避と高融点が挙げられる。しかし、実炉環境での実績がないため、材料の健全性を新規に評価する必要がある。耐照射性が求められる材料の使用環境は、高温、高粒子線照射、ガス雰囲気などの複合環境である。これまで、超高圧電子顕微鏡などによる温度および粒子線照射の複合効果については、比較的多数の調査が行われてきた<sup>1-3)</sup>。雰囲気制御を可能とする手法が確立すれば、より高度の複合環境を加味した調査が期待される。

本章では、開発したEHVEMシステムによるガス雰囲気電子線照射下における耐照射性材料の微細組織変化その場観察手法の確立を目的とした。

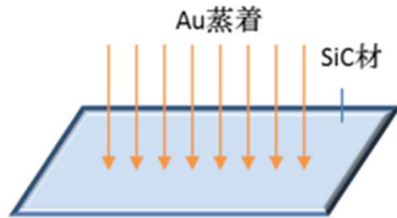
### 4-2 実験方法

#### 4-2-1 試料作製

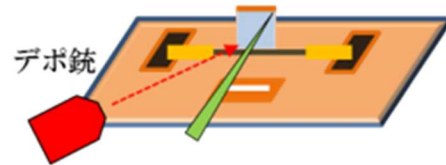
本研究では、京都大学より提供されたChemical Vapor Deposition (CVD)-SiCを出発材料として用いた。このバルク材表面にAu蒸着を施し、次のFIBによる薄片試料切り出し時の観察領域へのGaイオンの侵入を防止した。このバルク材から、FIB (FB-2100 HITACHI) を用いて20×20×2 (μm)のSiC薄片を切り出し、装置内のピックアッププローブおよびタングステンデポジットにより、この薄片を取出して環境セルホルダー用特殊ワイヤーヒーターへ固定した (Fig.4.1 2-4)。また、観察視野の確実性を上げるため、1本のワイヤーヒーターに対して2枚の薄片試料を固定した。その後、FIB-SEM (JIB-4600F) を用いて固定した薄片の薄膜化処理 (～数10 nm-thick) を行い、雰囲気制御電子線照射その場観察用の試料とした。



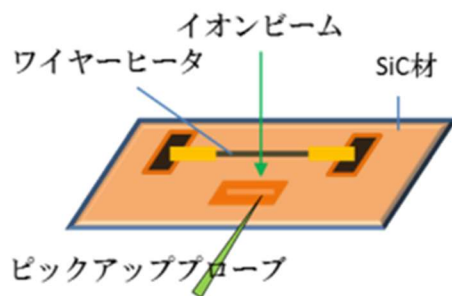
### 1. 保護膜の蒸着



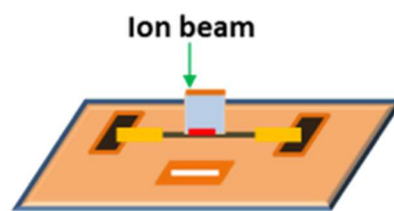
### 4. ワイヤへの固定



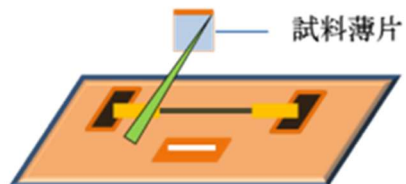
### 2. 薄片切出し



### 5. 薄膜化处理



### 3. 薄片の取出し



### 観察試料

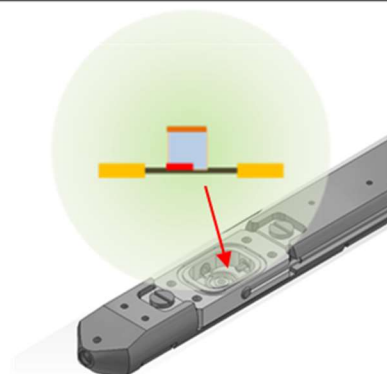


Fig.4.1 試料作製手順

#### 4-2-2 予備観察

作製した試料の形状や厚さ、元素分布などの詳細情報の取得およびこれによる観察領域の選定のため、FIB-SEM（JIB-4600F）による SEM 観察を行った。

#### 4-2-3 電子線照射

ガス雰囲気電子線照射およびその場観察は、超高圧電子顕微鏡（JEM-ARM1300, JEOL）および本研究で開発した EHVM システムで行った。作製した SiC 薄片試料に対して、室温、真空および酸素雰囲気で電子線照射その場観察し、雰囲気の違いによる組織変化を観察した。Table 4.1 に雰囲気制御電子線照射の実験条件を示す。

Table 4.1 雰囲気制御電子線照射条件

雰囲気	最大損傷量 /dpa	損傷速度 /dpa・s <sup>-1</sup>	温度
真空（ $5.0 \times 10^{-2}$ Pa）	1.4	$2.3 \times 10^{-3}$	室温
酸素（ $2.0 \times 10^4$ Pa）	2.0	$1.7 \times 10^{-3}$	室温

## 4-3 実験結果

### 4-3-1 観察試料

Fig.4.2 に作製した観察試料の実体顕微鏡像を示す。2 枚の SiC 薄片試料は、ヒーターに固定されている。Fig.4.3 にこの薄片試料の上面 (a) および側面 (b) から撮影した SEM 観察像を示す。両端がヒーター上に担持された薄片試料は、その中央部が薄膜化された領域であり、この厚さは最も薄い場所で約 80 nm であった。また、Fig.4.3(c)に薄膜部上部および下部の元素マッピングの結果を示す。この結果から、Ga は表面の W 層中に存在し、それ以下の領域には侵入していないことがわかった。従って、観察領域として W 層以下の薄膜上部の領域を選択することとした。

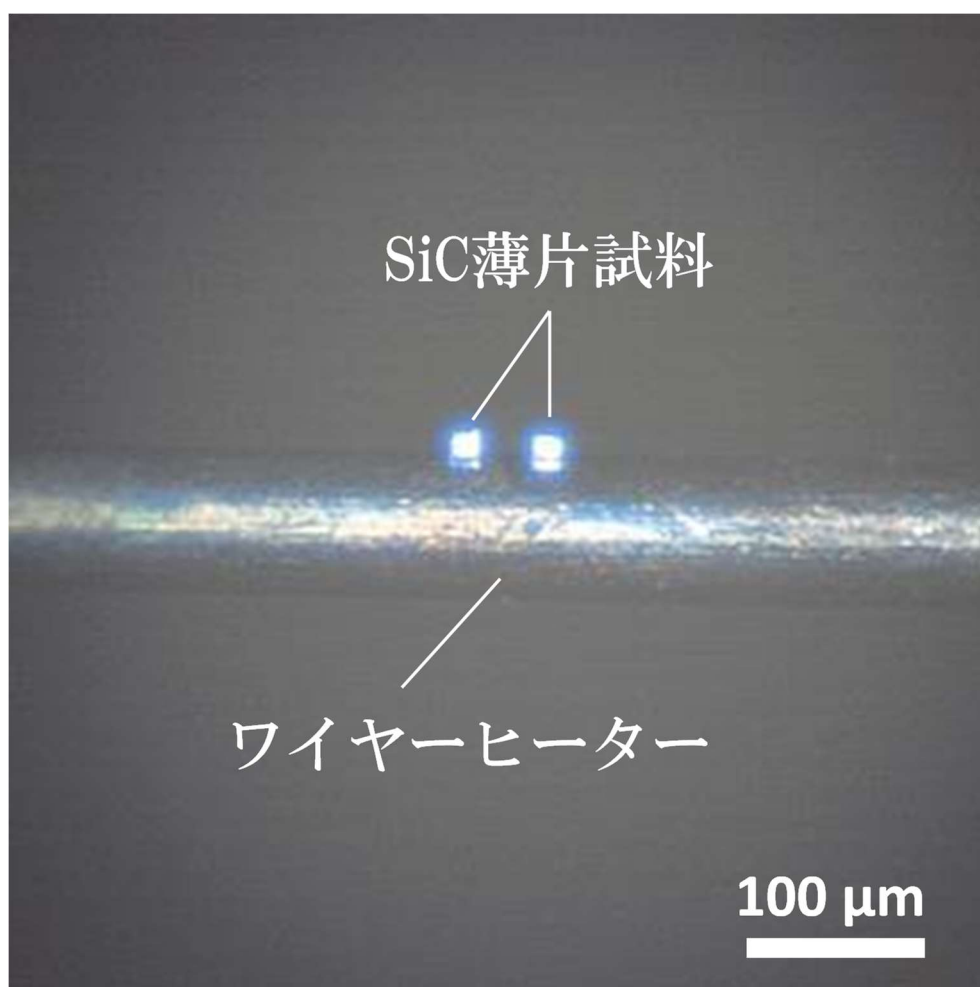


Fig.4.2 SiC 薄片試料の実体顕微鏡像

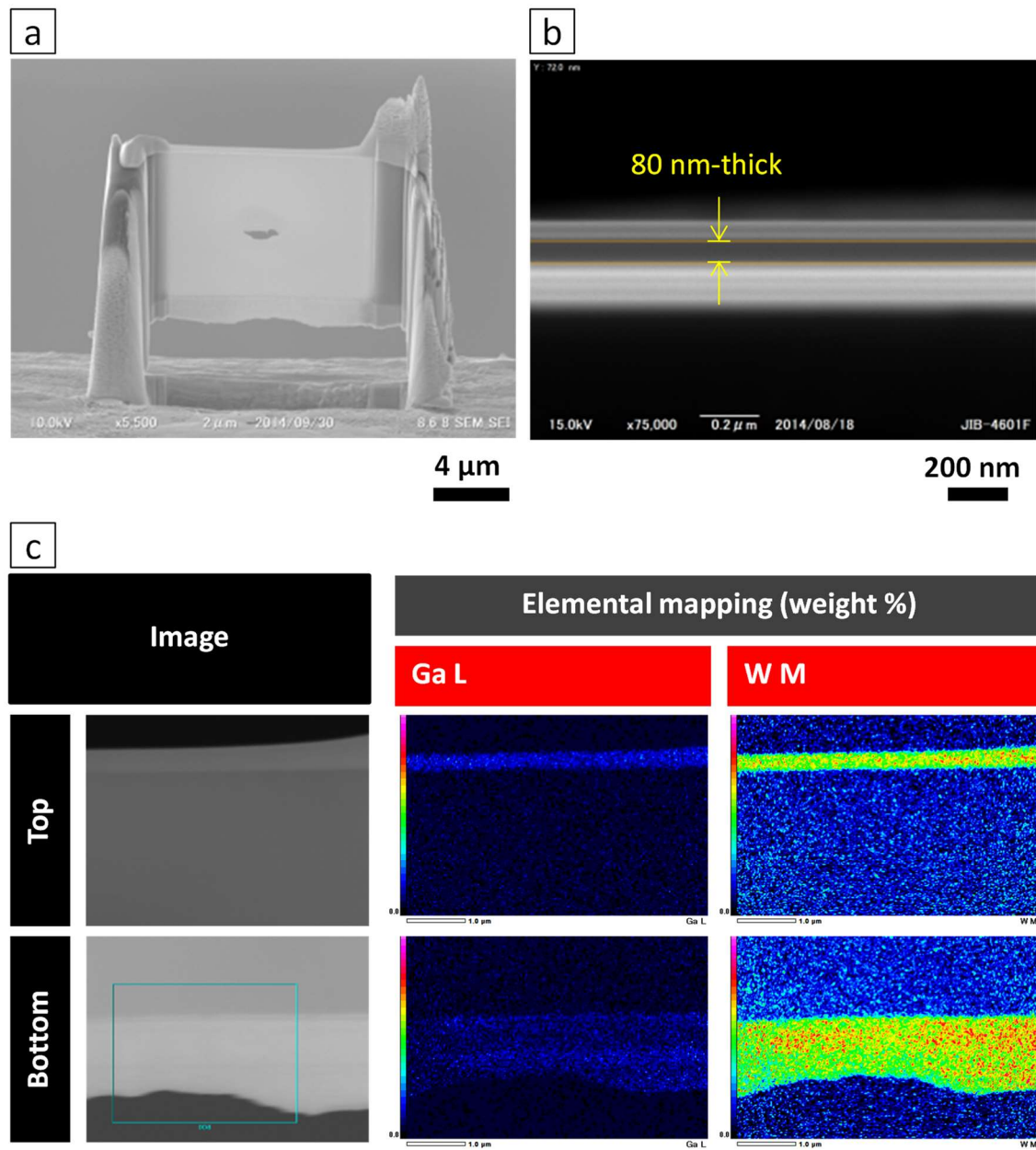


Fig.4.3 SiC 薄片試料の SEM 観察結果  
(a) 上面像 (b) 側面像 (c) 元素マッピング

#### 4-3-2 雰囲気制御電子線照射その場観察

Fig.4.4 に試料の HVEM 低倍像を示す。SiC 薄片試料の雰囲気制御電子線照射実験用に観察視野を確保できた。

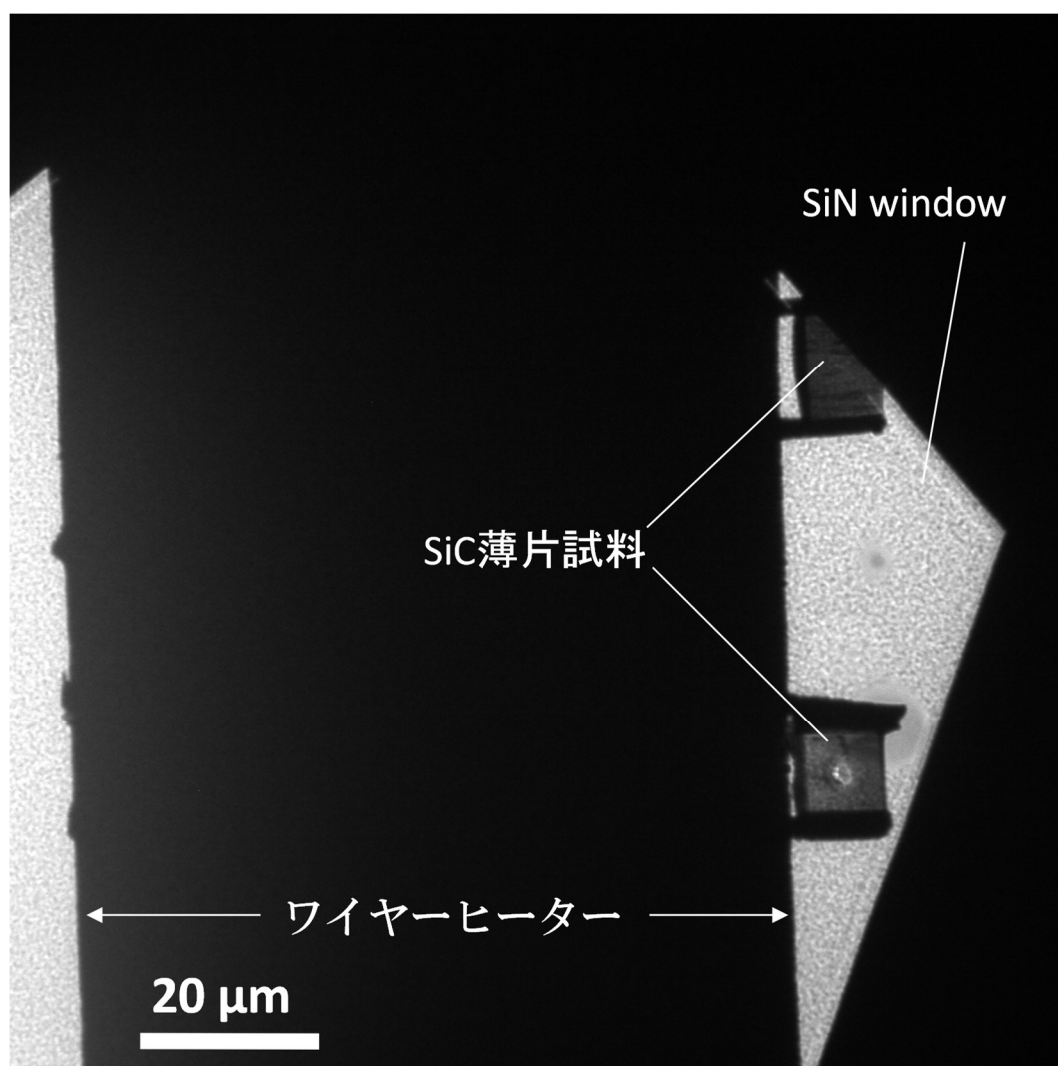


Fig.4.4 HVEM 観察低倍像

Fig.4.5 に真空および酸素雰囲気における電子線照射前後の微細組織変化を示す。試料として用いた CVD-SiC 材中には積層欠陥が高密度に存在するため、明視野像および電子線回折パターンには、これに由来する線状組織および回折スポットが見られる<sup>4)</sup>。なお、電子線回折パターンに見られる高強度の回折スポットは、母相の  $\alpha$ -SiC に由来するものである。いずれの雰囲気も、明視野像では照射領域に黒いコントラストが生じ、電子線回折パターンでは回折スポットが消失した。ここで、雰囲気の違いによる照射後の回折スポットの消失を比較する。真空では、全ての回折スポットの強度が低下していたのに対し、酸素雰囲気では、高次の回折スポットのみ強度が低下していた。すなわち、酸素雰囲気における回折スポットの強度低下は、何らかの順を追って生じたものと考えられる。Fig.4.6 に、酸素雰囲気電子線照射下における微細組織変化のその場観察結果を示す。この結果から、Fig.4.5 で見られた回折スポットの強度低下は、照射損傷量の増大に伴い、高次のものから起きていたことがわかった（赤矢印）。また、透過波近傍に見られる積層欠陥に由来する回折スポット強度にも同様の傾向が見られた。これらのことから、酸素雰囲気電子線照射下では、SiC 結晶構造の無秩序化すなわちアモルファス化が進行したことが可能性の 1 つとして考えられる。電子線照射下における SiC のアモルファス化を試料作製時に表面に付着した酸素が促進するという報告<sup>5)</sup>からも、この可能性は十分に考えられる。これまで、高真空雰囲気電子線照射下での SiC のアモルファス化について、主な先行研究は試料温度や電子線の加速電圧の影響に関するもの<sup>6)</sup>であり、低温（108 K）<sup>7)</sup>から室温<sup>8)</sup>におけるアモルファス化の進行が報告されている。しかし、SiC の電子線照射損傷に対する酸素雰囲気の影響についての報告例は未だなく、温度（室温以上）も加味した複合効果を究明することは、今後の課題である。

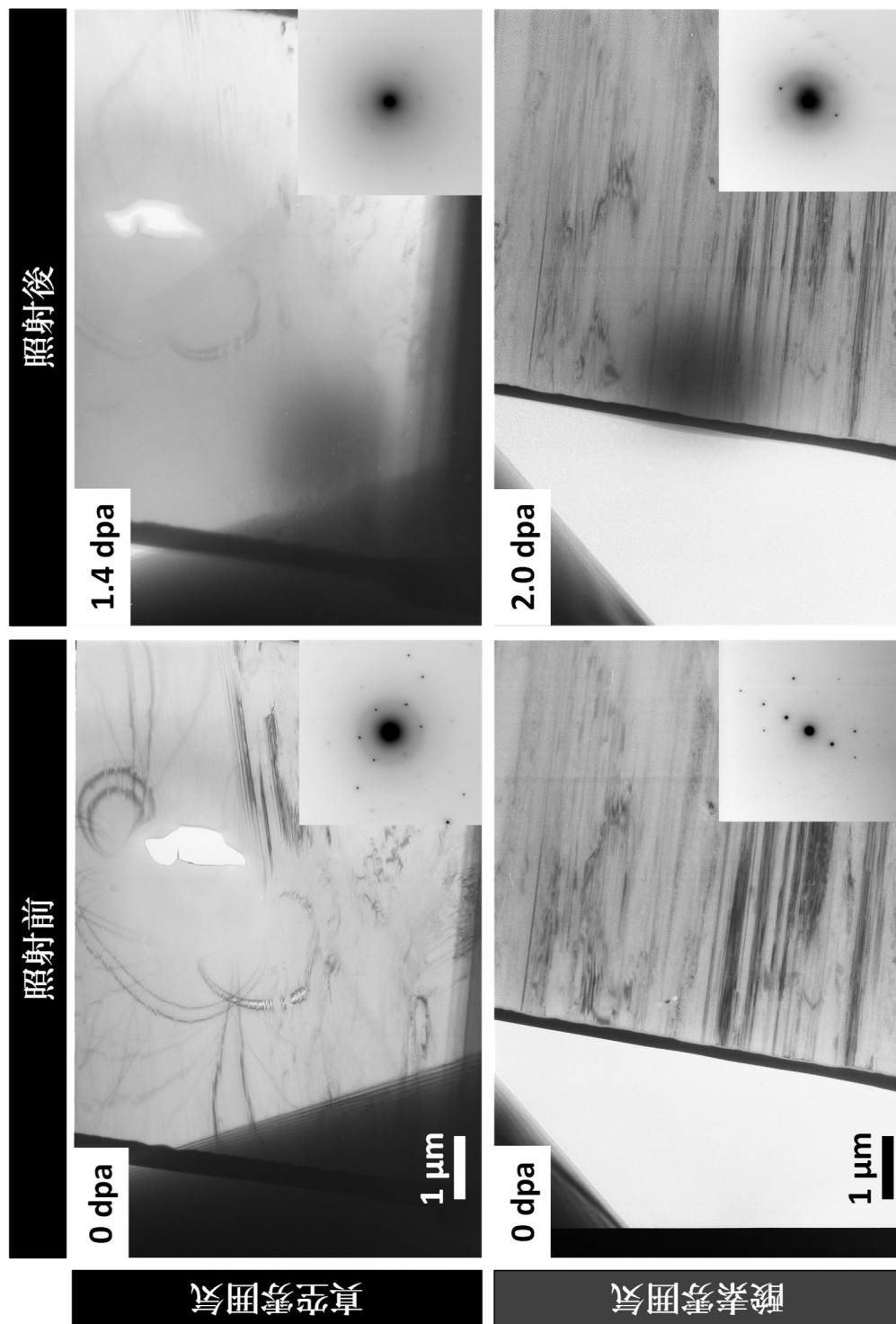


Fig.4.5 真空雰囲気と酸素雰囲気電子線照射下における微細組織変化の比較



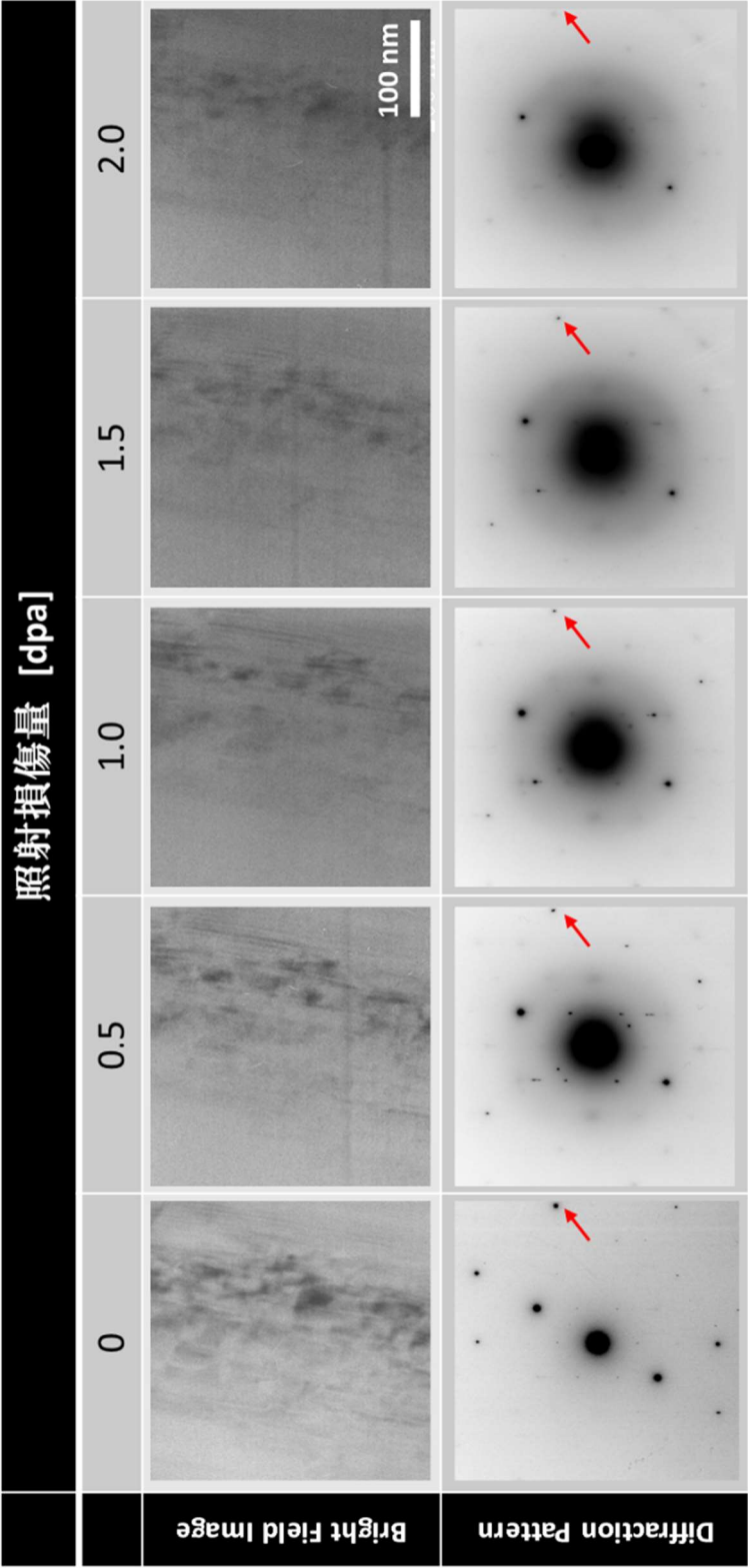


Fig. 4.6 酸素雰囲気電子線照射下における微細組織変化その場観察結果

#### 4-4 結言

本章では、開発した EHVM システムによる酸素雰囲気電子線照射下における SiC の微細構造変化その場観察を行い、以下の結論を得た。

1. 酸素雰囲気電子線照射下での SiC の微細構造変化その場観察に成功した。
2. 室温、酸素雰囲気にて損傷量の増大に伴う回折スポットの消失が見られたことから、SiC のアモルファス化の進行が可能性として示唆された。詳細な考察には、追加実験を要する。

EHVM システムを用いたガス雰囲気電子線照射下におけるバルク材料の微細構造変化その場観察手法が確立した。今後、種々の耐照射性材料に対する電子線照射損傷について、温度と雰囲気を加味した複合効果の究明への応用が期待される。

## 参考文献

- [1] N. Hashimoto, J. Tanimoto, T. Kubota, H. Kinoshita, S. Ohnuki, *J. Nucl. Mater.* **442** (2013) S796–S799
- [2] H. Hayashi, N. Hashimoto, S. Ohnuki, *J. Nucl. Mater.* **442** (2013) S830–S833.
- [3] A. Hasegawa, *J. Plasma Fusion Res.* **80** (1) (2004) 24–30
- [4] 林寛人：北海道大学大学院工学研究院 材料科学部門 修士論文（2013）
- [5] S. Muto, H. Sugiyama, T. Kimura, T. Tanabe, T. Maruyama, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **218** (2004) 117–122
- [6] H. Inui, H. Mori, H. Fujita, *Philos. Mag. B*, **61** (1990) 107–124
- [7] S. Muto, T. Tanabe, T. Shibayama, H. Takahashi, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, **191** (2002) 519–523
- [8] I. T. Bae, M. Ishimatu, Y. Hirotsu, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **250** (2006) 315–319

## 第 5 章 総括

本論文では、北海道大学のマルチビーム超高圧電子顕微鏡用の高圧ガス環境セル (EHVEM) システムを開発するとともに、エネルギー材料の高温高圧ガス雰囲気での高分解能観察に応用することを目的としたものである。

第 1 章では、環境制御型透過型電子顕微鏡の必要性和近年の材料研究への応用例を論じた。バルク内部のガス反応に伴う微細構造変化の直接観察には、超高圧電子顕微鏡用の高圧ガス環境セルシステムの開発が必要不可欠であることを述べ、本論文の目的を示した。

第 2 章では、EHVEM システムの開発を目的として、これまでの開発経緯を示した。第 1 世代から第 3 世代までの製作と改良を行った装置の評価のために、厚さ 20 nm のパラジウム薄膜のガス雰囲気高分解能観察を行った。その結果、水素およびアルゴンガス雰囲気 (室温、100 kPa) における像分解能は 0.12 nm および 0.19 nm を達成し、大気圧クラスのガス環境下での達成像分解能としては、世界最高水準を実現した。

第 3 章では、EHVEM システムの応用例として、水素貯蔵材料 (パラジウム薄膜) の水素雰囲気その場を実施した。特に、同一結晶粒の高分解能その場観察により、結晶粒近傍の転位挙動を直接的に捉えることに成功した。水素圧力の増大に伴う転位形成は粒界近傍から生じ、10 kPa から 40 kPa への圧力増大により、その数は約 2 倍に増加したことが明らかとなった。

第 4 章では、EHVEM システムの応用例として、原子力材料である SiC 繊維材の酸素雰囲気電子線照射下における微細構造変化のその場観察を行った。損傷量の増加に伴う高次の電子線回折スポットの消失から、電子線照射損傷への酸素ガスの効果として SiC のアモルファス化の促進、あるいは環境セルの使用による試料表面へのコンタミ生成などが示唆された。詳細な反応機構の議論には、引き続きの議論が必要である。

以上より、本研究では EHVEM システムを開発し、これを水素貯蔵材料 (薄膜) と原子力材料 (バルク材) を例として適用し、その有効性を実証した。これにより、実験条件を自在に制御して、種々の材料の微細組織変化に対する複合効果の調査が可能となった。

## Appendix 1 フーリエ変換像による周期性評価

周期性の評価に欠かせないのがフーリエ変換であり、2次元の場合も音の周波数解析（1次元）と基本は同じである。音では元データが時間の経過に伴うものであるのに対し、画像の場合には位置が変わることによるものになる。従って、フーリエ変換後の次元は元データの次元の逆数となるので、音が周波数（単位は  $\text{s}^{-1} = \text{Hz}$ ）に変換されるのに対し、このような画像では波数（空間周波数ともいう。波長  $\lambda$  として、 $k = 1/\lambda$ 、または  $k = 2\pi/\lambda$  が用いられる。；単位  $\text{m}^{-1}$ ）に変換される。また、フーリエ変換で扱えるのは通常グレースケールの画像になる。

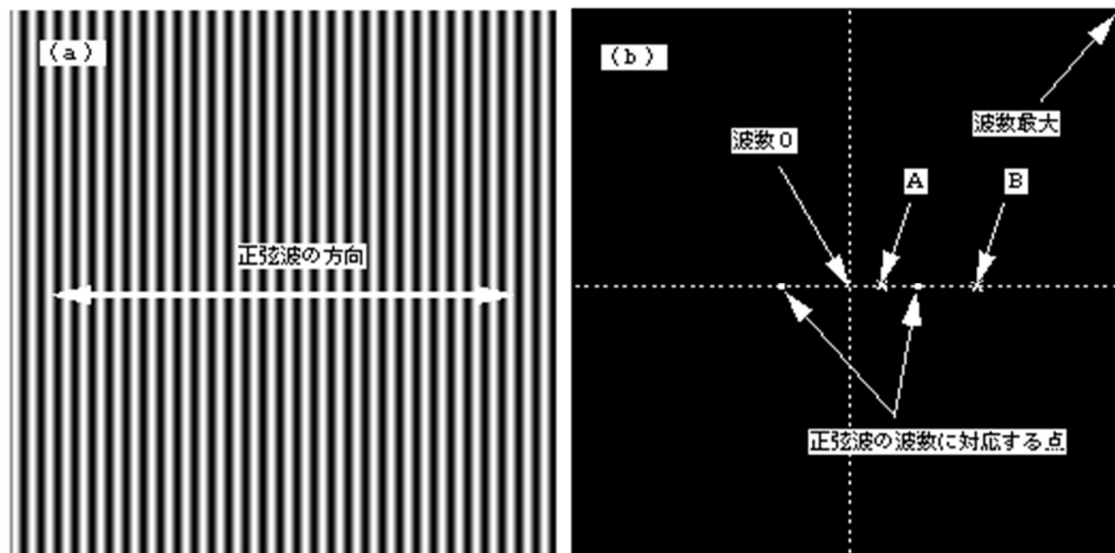


図1 1方向への正弦波的濃淡のある画像(a)とそのフーリエ変換像(b)

図1 (a)は横方向に正弦波的周期性で明るさが変化する画像である。図1 (a)のグレースケールの画像を二次元フーリエ変換し、パワー（絶対値の自乗）を濃淡で表したのが図1 (b)である。図1 (b)の中心が波数0になる。中心を挟んで左右に同じだけ離れた輝点が現れている。この点が図1 (a)における正弦波の周期に対応する点である。電子顕微鏡像中の格子像を正弦波的濃淡のある画像とすれば、この周期は格子像の面間隔に対応する。即ち、中心から遠くに輝点が得られるほど、空間周波数の大きい（面間隔の小さい）情報が認識できていることを意味する。また、中心から輝点への方向は、正弦波の方向と一致する。1つの方向に対し、向きは2つあるので、波数0の点を中心として2つの対象な点が現れることになる。また、輝点の中心からの距離が正弦波の波数を表している。図1 (b)の四隅で波数は最も大きくなり、その大きさは画素数と元データの大きさから決まる。即ち、画像

が  $X \times X$  画素であり、画像の一边の大きさを  $a\text{m}$  とすると、四隅の波数の絶対値は、 $X/\sqrt{2}a(\text{m}^{-1})$  であり、そのときの横方向と縦方向の各成分は、 $X/2a(\text{m}^{-1})$  となる。横と縦の画素数はフーリエ変換を高速（実用に耐える早さで）に行うためには2の累乗にする必要がある。よく用いられるのは、 $128 \times 128$ 、 $256 \times 256$ 、 $512 \times 512$  等である。また、波数の最大値は画像の一边の大きさが同じならば画素数に比例することに注意しなければならない。例えば図1は  $256 \times 256$  画素であるが、同じ画像が  $512 \times 512$  画素で構成されている場合には図1(b)の輝点はAの位置に、 $128 \times 128$  画素ならばBの位置に現れる。

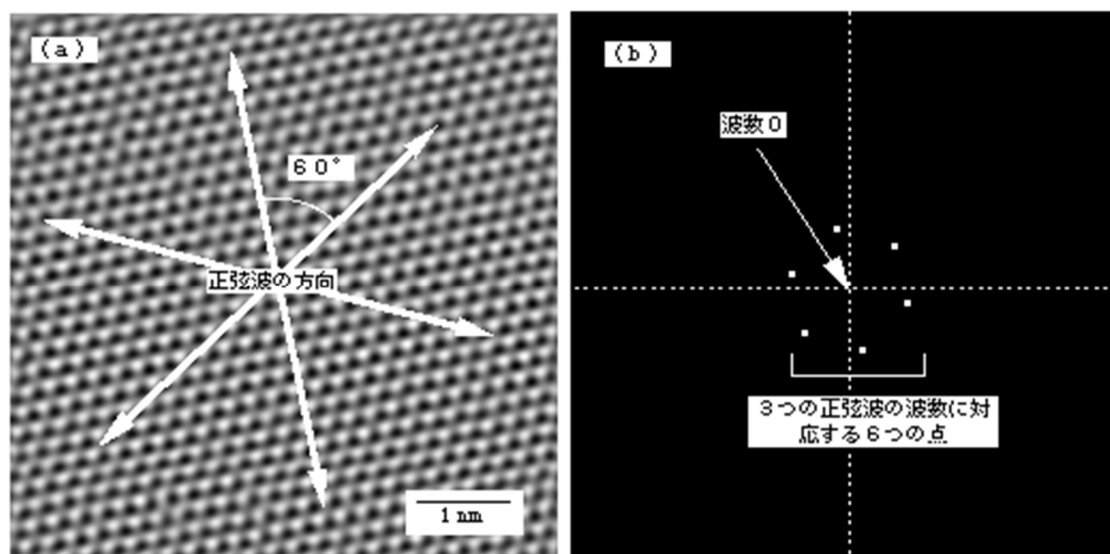


図2 HOPGのSTM像(a)とフーリエ変換像(b)

図2(a)はHOPG（高配向焼結グラファイト）のSTM（走査型トンネル顕微鏡）像である。STM像は電子の密度分布を反映したものであり、HOPGでは60度ずつ方向の異なった3つの正弦波の重なったもので近似できることが知られている。フーリエ変換像（図2(b)）では3つの正弦波に対応する6つの点が現れており、各点は波数0の点を中心に60度ずつ回転した位置にある。

## 謝辞

本論文を纏めるに際してはもとより、研究室配属以来 7 年間の長きに渡り、終始懇切丁寧なご指導とご教示を賜りました大貫惣明教授に深甚なる謝意を表します。国際会議での発表やインターンシップなど海外での貴重な経験を得る数多くの機会を与えて頂きました。人とのつながりを大切にすること、常識に捕らわれない挑戦的かつ情熱的な姿勢は、自分にとってこの 7 年間で先生から学んだかけがえのないものです。今後の人生でさらなる磨きをかけていくことを約束致します。

橋本直幸准教授には、副査として論文を審査して頂いただけでなく、日頃よりの的確な助言と有益なご意見を頂きました。心より感謝申し上げます。

研究生生活および活動全般におきまして、終始多大なるご指導、ご協力を頂いただけでなく、辛い時も楽しい時も常に前に進む活力を与えてくださいました礒部繁人特任助教、日野聡博士研究員、小林薫研究実秘書および北海道大学創成研究機構 王永明特任助教に心より感謝申し上げます。

また、本論文の審査にあたり、懇切なご助言をいただきました北海道大学工学研究科材料科学専攻 米澤徹教授、鶴飼重治教授、坂口紀史准教授に心より感謝申し上げます。

専攻行事の開催にあたり、多大なるご助言、ご協力をいただきました北海道大学工学研究科材料科学専攻 秋山友宏教授、岩井一彦教授、上田幹人教授、鈴木亮輔教授、松浦清隆教授、三浦誠司教授に厚く御礼申し上げます。

本研究開発の中で、超高压電子顕微鏡の改良、特殊試料ホルダーの設計・製作にご協力頂きました日本電子㈱の大田繁正氏、大崎光明氏に心より感謝申し上げます。

また、本研究開発を遂行するにあたり、超高压電子顕微鏡の改良、実験に関して種々の便宜を図って頂くとともに終始的確なご助言を頂きました北海道大学 超高压電子顕微鏡室 大久保賢二技官、谷岡隆志技術技官、大多亮技術技官、菅原健治元技官に心より感謝申し上げます。

本実験の中で、SiC 薄膜試料作製にご協力いただきました北海道大学ナノ・マイクロマテリアル分析研究室 宮崎信幸技官、遠堂敬史技官、および北海道大学創成研究機構 吉田裕特任助教に心より感謝申し上げます。

専攻行事の開催および運営にあたり、多大なるご協力をいただきました材料科学専攻の博士学生の皆様に厚く御礼申し上げます。

機能材料科学研究室の諸先輩、並びに後輩の方々にも感謝の意を表します。

最後に、11 年におよぶ長き大学生活および活動全般を支援してくださった大分県の両親および親族一同に心より感謝致します。ありがとうございました。



## 研究業績

### 1. 論文

- (1) T. Wakasugi, S. Isobe, A. Umeda, Y. Wang, N. Hashimoto and S. Ohnuki, Development and Application of a Window-type Environmental Cell in High Voltage Electron Microscope, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 580, (2013) S127 - 130.
- (2) Y. Wang, T. Wakasugi, S. Isobe, N. Hashimoto and S. Ohnuki, Interaction of electrons with light-metal hydrides in the transmission electron microscope, Microscopy, 63 (6) (2014) 437-447
- (3) S. Isobe, A. Umeda, T. Wakasugi, T. Ma, R. Yamagami, S. Hino, Y. Wang, N. Hashimoto and S. Ohnuki, Microscopic Study on Hydrogenation Mechanism of  $\text{MgH}_2$  Catalyzed by  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , Materials Transactions, Vol. 55, (2014) p. 1175 to 1178,

### 2. 学術講演

- (1) 若杉剛伸, 王 永明, 大貫惣明, 橋本直幸,  $\text{LiH}\cdot\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 系水素吸蔵材料の混合比と水素放出ピーク温度に関する組織学的研究, 日本鉄鋼協会・日本金属学会両北海道支部合同サマーセッション, 室蘭, (2009)
- (2) 若杉剛伸, 王 永明, 大貫惣明, 橋本直幸,  $\text{LiH}\cdot\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 系水素吸蔵材料の混合比と水素放出ピーク温度に関する組織学的研究, 第4回若手水素研究会, 大阪, (2009)
- (3) T. Wakasugi, H. Hirasawa, E. Morita, H. Yao, A. Ono, S. Isobe, Y. Wang, N. Hashimoto and S. Ohnuki, In-situ TEM Observation of Hydrogen Storage Reaction with Environmental Cell, International Symposium on Metal-Hydrogen Systems MH2010, Moscow, (2010)
- (4) T. Wakasugi, S. Isobe, Y. Wang, N. Hashimoto and S. Ohnuki, In-situ Observation on Hydrogen Storage Materials by Means of HVEM with Environmental Cell, 12th Joint Symposium between University of Science and Technology Beijing and Hokkaido University, Beijing, (2010)

- (5) 礪部繁人, 若杉剛伸, 王 永明, 橋本直幸, 大貫惣明, 大田 繁, 超高压電顕用環境セルホルダーの開発と水素貯蔵材料への適用, 日本顕微鏡学会第 66 回学術講演会, 名古屋, (2010)
- (6) T. Wakasugi, H. Hirasawa, E. Morita, H. Yao, A. Ono, S. Isobe, Y. Wang, N. Hashimoto and S. Ohnuki, In-situ TEM Observation of Hydrogen Storage Reaction with Environmental Cell, 平成 22 年度 第五回水素若手研究会, 福岡大学, (2010)
- (7) 梅田絢香, 礪部繁人, 若杉剛伸, 森田 襟, 王 永明, 橋本直幸, 大貫惣明,  $\text{Mg-Nb}_2\text{O}_5$ , 系水素貯蔵材料の水素化反応過程における微細構造の TEM 観察, 平成 22 年度第五回水素若手研究会, 福岡, (2010)
- (8) 若杉剛伸, 礪部繁人, 王 永明, 森田 襟, 梅田綾香, 橋本直幸, 大貫惣明, 超高压電顕用環境セルホルダーを用いたマグネシウムの水素化反応その場観察, 日本金属学会・日本鉄鋼協会両支部サマーセッション, 札幌, (2010)
- (9) 若杉剛伸, 礪部繁人, 王 永明, 橋本直幸, 大貫惣明, 超高压電顕用環境セルを用いた水素貯蔵材料の水素化反応その場観, 平成 22 年度日本顕微鏡学会北海道支部学術講演会, 江別, (2010)
- (10) A. Umeda, T. Wakasugi, S. Isobe, Y. Wang, N. Hashimoto and S. Ohnuki, In-situ TEM observation of hydrogenation reaction in Mg catalyzed with  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , Asian-Core University Program on Advanced Energy Science, International Symposium on Advanced Energy Systems and Materials, Busan, (2011)
- (11) R. Yamagami, A. Umeda, T. Wakasugi, S. Isobe, Y. Wang, N. Hashimoto and S. Ohnuki, In-situ TEM observation of hydrogenation reaction in Mg catalyzed with  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , Asian-Core Summer School on Hydrogen 2011 in SNU , 6th Symposium on Hydrogen for Young Scientists, Seoul, (2011)
- (12) 梅田絢香, 若杉剛伸, 礪部繁人, 王 永明, 橋本直幸, 大貫惣明, 酸化ニオブを添加したマグネシウムの水素化反応過程 TEM その場観察, 日本鉄鋼協会・日本金属学会両北海道支部合同冬季講演大会, 室蘭, (2011)
- (13) 梅田絢香, 若杉剛伸, 礪部繁人, 王 永明, 橋本直幸, 大貫惣明, 酸化ニオブを添加したマグネシウムの水素化における微細構造変化, 日本金属学会・日本鉄鋼協会両支部合同サマーセッション, 室蘭, (2011)

- (14) 若杉剛伸, 礒部繁人, 梅田絢香, 王 永明, 橋本直幸, 大貫惣明, 有田正志, 超高压電子顕微鏡用環境セルの開発と水素貯蔵反応その場観察への応用, 日本金属学会・2011 年秋期 (第 149 回) 講演大会, 沖縄, (2011)
- (15) 梅田絢香, 若杉剛伸, 王 永明, 礒部繁人, 橋本直幸, 大貫惣明, 環境セルによる水素貯蔵材料の水素化のその場観察, 平成 23 年度日本顕微鏡学会北海道支部学術講演会, 札幌, (2011)
- (16) A. Umeda, T. Wakasugi, S. Isobe, Y. Wang, N. Hashimoto and S. Ohnuki, Environmental cell TEM for hydrogen storage materials, 2012 A-core Beijing Seminar Beijing, (2012)
- (17) A. Umeda, T. Wakasugi, Y. Wang, S. Isobe, N. Hashimoto and S. Ohnuki, Microscopic Study on Hydrogenation Mechanism of  $MgH_2$  Catalyzed with  $Nb_2O_5$ , International Symposium on Metal-Hydrogen Systems 2012, Kyoto, (2012)
- (18) T. Wakasugi, S. Isobe, A. Umeda, Y. Wang, N. Hashimoto and S. Ohnuki, In-situ Observation in Hydrogen Storage Reaction by Environmental Cell for High Voltage Electron Microscope, International Symposium on Metal-Hydrogen Systems 2012, Kyoto, (2012)
- (19) S. Ohnuki, T. Wakasugi, A. Umeda, Y. Wang, S. Isobe and N. Hashimoto, In-situ Observation in Hydrogen Storage Reaction by Environmental Cell for High Voltage Electron Microscopy, 2012 MRS Fall Meeting, Boston, (2012)
- (20) 若杉剛伸, 礒部繁人, 王 永明, 梅田絢香, 橋本直幸, 大貫惣明, 超高压電子顕微鏡用環境セルの開発と SiN 隔膜の製作, 日本金属学会・日本鉄鋼協会両支部合同冬季講演大会, 札幌, (2012)
- (21) 若杉剛伸, TEM 環境セルホルダーの開発と水素貯蔵物質への応用, 産総研・北海道大学水素貯蔵研究討論会, 札幌, (2012)
- (22) 若杉剛伸, 礒部繁人, 梅田絢香, 王 永明, 橋本直幸, 大貫惣明, 水素化反応機構解明に向けた超高压電顕用ガス雰囲気その場観察技術開発, 平成 24 年度 第 7 回水素若手研究会, 大阪, (2012)

- (23)梅田絢香, 礒部繁人, 山上 亮, 若杉剛伸, 馬 涛, 王 永明, 橋本直幸, 大貫惣明, 触媒添加マグネシウムの水素化反応における微細構造変化の検討, 平成 24 年度 第 7 回水素若手研究会, 大阪, (2012)
- (24)T. Wakasugi, S. Isobe, Y. Wang, N. Hashimoto and S. Ohnuki, Development and application of high pressure gas environmental cell for high voltage electron microscopy, The 1st East-Asia Microscopy Conference (EAMC-1), Chongqing, China, (2013)
- (25)梅田絢香, 礒部繁人, 若杉剛伸, 山上 亮, 王 永明, 橋本直幸, 大貫惣明, 触媒添加マグネシウムの水素化反応速度と結晶子サイズの検討, 日本金属学会・日本鉄鋼協会両支部合同冬季講演大会, 室蘭, (2013)
- (26)長倉宏樹, 若杉剛伸, 礒部繁人, 王 永明, 橋本直幸, 大貫惣明, 超高压電顕用高压ガス雰囲気その場観察技術の開発と応用, 第 8 回水素若手研究会, 札幌, (2013)
- (27)若杉剛伸, 礒部繁人, 王 永明, 橋本直幸, 大貫惣明, 超高压電子顕微鏡用ガス環境セルの開発と応用, 日本顕微鏡学会北海道支部学術講演会, 旭川, (2013)
- (28)T. Wakasugi, S. Isobe, Y. Wang, N. Hashimoto and S. Ohnuki, Development and application of environmental high voltage electron microscopy, The 18th International Microscopy Congress, Prague, (2014)
- (29)若杉剛伸, 礒部繁人, 王 永明, 橋本直幸, 大貫惣明, 超高压電子顕微鏡用高压ガス環境セルの開発と応用, 日本金属学会・2014 年春期 (第 154 回) 講演大会, 東京, (2014)
- (30)若杉剛伸, 超高压電子顕微鏡用ガス環境その場観察技術の開発と応用, PCXSS ワークショップ, 北海道大学, 札幌, (2014)